

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**IZADORA PAGNONCELLI NETTO**

**CINÉTICA DA PIRÓLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ E EFEITO DA PRESENÇA DE  
ÓXIDO DE CÁLCIO NA REAÇÃO**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**IZADORA PAGNONCELLI NETTO**

**CINÉTICA DA PIRÓLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ E EFEITO DA PRESENÇA DE  
ÓXIDO DE CÁLCIO NA REAÇÃO**

**Kinetics of the açai seed pyrolysis and the effect of the presence of calcium oxide in the  
reaction**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada  
como requisito para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michele Di Domenico.

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Suélen Maria de Amorim.

**FRANCISCO BELTRÃO  
2022**



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**IZADORA PAGNONCELLI NETTO**

**CINÉTICA DA PIRÓLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ E EFEITO DA PRESENÇA DE  
ÓXIDO DE CÁLCIO NA REAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada  
como requisito para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 05/dezembro/2022

---

Michele Di Domenico  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Suélen Maria de Amorim  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

---

Tânia Maria Cassol  
Doutorado em Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

## AGRADECIMENTOS

Sem dúvidas durante estes 5 anos de graduação diversas pessoas passaram pela minha vida, e todas trouxeram inspiração, admiração, aprendizados e força quando necessário. Tenho certeza que sem o apoio de vários jamais chegaria até o final deste caminho, e por isso presto agradecimento.

Primeiramente aos meus pais, por me proporcionarem o estudo de qualidade e as condições necessárias para este durante toda a minha vida, serei eternamente grata por realizarem todos os meus sonhos.

Agradeço a todos os familiares que estiveram presentes durante esta jornada, com certeza foram grandes incentivadores, em especial minha irmã Rafaella e minhas primas Stefanie e Ianá.

Ao longo destes anos muitas pessoas continuaram na minha vida, mesmo que um pouco mais distantes, e outras chegaram e se juntaram a esse grupo especial, que sempre esteve ou em meus pensamentos ou dividindo a graduação de perto, são estes Aleia, Denis, Henrique, Julia, Luan, Luna, Mariana, Milena S., Milena F., Nicole, Pedro, Thamires e Taís. Vocês foram por muitas vezes meu porto seguro e companhia, tenho orgulho em dividir este trabalho com vocês.

Agradeço a minha professora e orientadora Michele, nosso contato foi inesperado e breve, mas me identifiquei e admiro muito você, obrigada por me mostrar o caminho mais fácil para chegar até aqui, e por todo o conhecimento e tempo doado a este trabalho. Agradeço também a minha coorientadora Suélen, sem você grande parte deste trabalho não seria possível, obrigada pelas análises realizadas e discussões acerca dos resultados. Agradeço ainda a professora Tânia, por aceitar o convite de fazer parte da minha banca e deste momento especial. E por fim, a professora Iredé por acompanhar e ajudar neste processo desde o projeto.

Agradeço às instituições parceiras pela infraestrutura, materiais e análises realizadas. A UTFPR de Francisco Beltrão e de Pato Branco, a UEPA, a UFSCar e a UNIFESSPA.

Em síntese, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Energia disponível é o principal objeto em jogo, na  
luta pela existência e pela evolução do mundo.”  
(BOLTZMANN, 1844 - 1906).

## RESUMO

Suprir a crescente demanda energética e garantir a manutenção dos recursos e do meio ambiente é a proposição de pesquisas na atualidade em todo o mundo. No Brasil, diversificar a matriz energética através das fontes renováveis é uma necessidade cada vez mais evidenciada. As biomassas lignocelulósicas são fontes com baixa representatividade na matriz energética brasileira, e são uma alternativa importante nesta busca por recursos renováveis, já que seu potencial bioenergético é bem conhecido. O caroço de açaí é um resíduo gerado por meio da produção de polpa de açaí, que cresceu consideravelmente nos últimos anos, gerando cada vez mais resíduos que não tem uma destinação final correta. O tratamento térmico desta biomassa para a geração de biocombustíveis é pouco estudado, e tampouco o efeito do tratamento *via* pirólise utilizando óxidos metálicos. Neste trabalho, o estudo da biomassa de caroço de açaí (CA) se deu pela caracterização da mesma através da análise imediata, análise elementar, densidade aparente e poder calorífico, a fim de identificar o potencial de produção bioenergética. A pirólise do caroço de açaí foi conduzida em um analisador termogravimétrico, em quatro diferentes razões de aquecimento até 900°C, a fim de gerar dados para o cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ) por dois métodos isoconversionais, Flynn-Wall-Osawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). A pirólise de três misturas de CA e CaO foram realizadas em um analisador termogravimétrico para uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 600°C, a fim de identificar o efeito da presença deste óxido (tanto como catalisador da reação como adsorvente na captura de CO<sub>2</sub>). A caracterização do caroço de açaí mostrou que a biomassa apresenta potencial bioenergético satisfatório quando comparada com biomassas já estudadas, possuindo um PCS de 17,403 MJ kg<sup>-1</sup>. O estudo cinético mostrou um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, em uma ampla faixa de conversão (5-90 %). Para o método de FWO, a  $E_a$  média calculada foi de 242,41 kJ mol<sup>-1</sup> e para KAS foi de 247,12 kJ mol<sup>-1</sup>, valores estes que ficam próximos a faixa encontrada na literatura para biomassas lignocelulósicas. Para as misturas, foi possível identificar o mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> pelo CaO através da comparação qualitativa entre as curvas de TG das misturas e do CaO puro. A presença de grandes quantidades de CaO nas misturas impactou negativamente na degradação da amostra, aumentando a resistência a transferência de massa e calor e mascarando um possível efeito catalítico do CaO na cinética reacional.

Palavras-chave: pirólise catalítica; captura de CO<sub>2</sub>; caroço de açaí; óxido de cálcio; cinética; energia de ativação.

## ABSTRACT

Supplying the growing demand for energy and ensuring the maintenance of resources and the environment is the current research proposal around the world. In Brazil, diversifying the energy matrix through renewable sources is an increasingly evident need in the country. Lignocellulosic biomasses are sources with low representation in the Brazilian matrix and are an important alternative in this search for renewable resources since their bioenergetic potential is already known. The açai seed is a waste generated through the production of açai pulp, which has grown considerably in recent years, generating more waste that does not have a correct final destination. The thermal treatment of this biomass for the generation of biofuels is understudied, as well as the effect of this process using metallic oxides. In this work, the study of the açai seed (CA) biomass was done by its characterization through proximate analysis, ultimate analysis, bulk density, and calorific value in order to identify the potential for bioenergy production. The pyrolysis of the açai seed was conducted in a thermogravimetric analyzer at four different heating rates up to 900°C in order to generate data for the calculation of the activation energy ( $E_a$ ) by two isoconversional methods, Flynn-Wall-Osawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Pyrolysis of three mixtures of CA and CaO was performed on a thermogravimetric analyzer for one heating rate of up to 600°C in order to identify the effect of the presence of this oxide (both as a reaction catalyst and adsorbent in CO<sub>2</sub> capture). The characterization of the açai seed demonstrates that the biomass presents satisfactory bioenergetic potential when compared to biomasses already studied, especially when observing the value of HHV (17,403 MJ kg<sup>-1</sup>). The kinetic study showed a suitable fit of the models to the experimental data, generating good adjustments over a large conversion range. For the FWO method, the average  $E_a$  calculated was 242,41 kJ mol<sup>-1</sup> and for KAS was 247,12 kJ mol<sup>-1</sup>, values that are close to the range found for lignocellulosic biomass in the literature. For the mixtures, it was possible to identify the mechanism of CO<sub>2</sub> capture by CaO through qualitative comparison between the TG curves of the mixtures and pure CaO. The presence of large amounts of CaO in the mixtures negatively impacted the degradation of the sample, increasing the resistance to mass and heat transfer and masking a possible catalytic effect of CaO on the reaction kinetics.

Keywords: catalytic pyrolysis; CO<sub>2</sub> capture; açai seed; calcium oxide; kinetics; activation energy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Oferta interna de energia elétrica por fonte.....	17
Figura 2- Produtos obtidos através das principais técnicas de conversão e fontes de biomassa .....	19
Figura 3 - Curvas de TG e DTG para uma amostra de semente de açaí .....	23
Figura 4 - Fluxograma das análises termogravimétricas (a) para cálculo dos parâmetros, (b) das misturas com CaO e (c) do CaO .....	30
Figura 5- Curva de TG para o caroço de açaí puro .....	38
Figura 6– Curva de DTG para o caroço de açaí puro.....	38
Figura 7– Perda de massa da biomassa de caroço de açaí para taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	39
Figura 8 – Curva de TG para CA puro para ambos os TGA utilizados .....	42
Figura 9 – Curvas de TG para as misturas de CA e CaO .....	43
Figura 10 – Curvas de TG para o CaO em diferentes atmosferas a 10°C min <sup>-1</sup> .....	43
Figura 11 – Perda de massa da mistura CaO/CA (1:2) para 10 °C min <sup>-1</sup> .....	45
Figura 12 – Ajuste linear do método de FWO para o CA puro .....	48
Figura 13 – Ajuste linear do método de KAS para o CA puro .....	48
Figura 14 – Relação entre a energia de ativação calculada para cada método e a conversão .....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações para os cálculos da análise imediata .....	28
Tabela 2 - Equações para os métodos isoconversionais de aproximação .....	31
Tabela 3 - Resultado da análise imediata de biomassas .....	33
Tabela 4 - Resultado da análise elementar de biomassas.....	36
Tabela 5 - Resultado das razões para as biomassas da Tabela 4 .....	37
Tabela 6 - Perda de massa relativa a cada faixa de temperatura para cada razão de aquecimento .....	40
Tabela 7 - Perda de massa relativa a cada faixa de temperatura para cada mistura .....	46
Tabela 8 - Resultados para $E_a$ do CA puro para cada conversão ( $\alpha$ ) e seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ).....	49
Tabela 9 - Resultado da avaliação do parâmetro cinético $E_a$ de biomassas.....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Computação gráfica tridimensional
A	Fator pré exponencial
B	Biomassa
BC	Bagaço de cana-de-açúcar
BTEXs	Aromáticos
CA	Caroço de açaí
CF	Carbono fixo
CZ	Cinzas
DTG	Termogravimetria derivada
$E_a$	Energia de ativação
Eq.	Equação
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MV	Matéria volátil
ODS	Objetivos de desenvolvimento sustentável
PCS	Poder calorífico superior
PIB	Produto interno bruto
SA	Semente de açaí
STK	Starink
TG	Termogravimetria
TGA	Analisador termogravimétrico
TP	Tereftalato de polietileno
U	Umidade
UEPA	Universidade Estadual do Pará
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNIFESSPA	Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
N	Nitrogênio
S	Enxofre
CaO	Óxido de cálcio
°C	Graus Celsius
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
CO	Monóxido de carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Benzenehexol
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Pentano
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido etanoico
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
Fe	Ferro
Ni	Níquel
Ce	Cério
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
K	Kelvin
T	Temperatura
$\alpha$	Conversão
$m_0$	Massa inicial
t	Tempo
$m_\infty$	Massa final
$m_t$	Massa instantânea
kJ	Kilojoule
min	Minuto
$\beta$	Razão de aquecimento
$f(\alpha)$	Modelo de reação
$k(T)$	Função da constante de velocidade
$g(\alpha)$	Ordem de reação
h	Hora
$\mu\text{m}$	Micrômetro
g	Gramma
mg	Miligramma
b.s	Base seca
$m_{final}$	Massa final
$m_{inicial}$	Massa inicial
cm	Centímetro
mL	Mililitro
$m_c$	Massa do cilindro

$V_c$	Volume do cilindro
$N_2$	Gás nitrogênio
atm	Atmosfera
$a$	Coefficiente angular da reta
MJ	Megajoule
kg	Kilograma
$NO_x$	Óxido de nitrogênio
$SO_x$	Óxido de enxofre
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Matriz energética .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Biomassa .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Rotas de conversão .....</b>	<b>18</b>
<b>3.4 Pirólise catalítica.....</b>	<b>21</b>
<b>3.5 Cinética .....</b>	<b>22</b>
3.5.1 Análise termogravimétrica .....	22
3.5.2 Modelos cinéticos .....	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Preparação dos sólidos .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Caracterização da biomassa .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3 Definição das Misturas para Pirólise.....</b>	<b>29</b>
<b>4.4 Termogravimetria .....</b>	<b>30</b>
4.4.1 Análises para pirólise do caroço de açaí.....	30
4.4.2 Análises para avaliação do efeito do CaO na pirólise do caroço de açaí .....	31
<b>4.5 Cálculo dos parâmetros cinéticos .....</b>	<b>31</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Análise imediata.....</b>	<b>33</b>

<b>5.2 Densidade aparente .....</b>	<b>35</b>
<b>5.3 Poder calorífico .....</b>	<b>35</b>
<b>5.4 Análise elementar .....</b>	<b>35</b>
<b>5.5 Análise termogravimétrica .....</b>	<b>37</b>
5.5.1 Pirólise do caroço de açaí puro.....	37
5.5.2 Comparação entre os dados dos TGAs utilizados .....	41
5.5.3 Efeito da adição do óxido de cálcio na pirólise do caroço de açaí .....	42
<b>5.6 Cinética .....</b>	<b>47</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A atual situação de deterioração ambiental e social ao redor do mundo fomenta a necessidade de discutir e estabelecer mudanças para garantir o desenvolvimento das nações, proteger o meio ambiente e seus recursos e efetivar os direitos humanos. A partir do início dos anos 2000, o Brasil e outros 192 países firmaram um compromisso, junto à Organização das Nações Unidas, para atingir as metas da Agenda 2030 de desenvolvimento sustentável. Ainda, em 2015, foram incorporados 17 objetivos a esta agenda, dentro dos âmbitos econômico, social e ambiental. Dentre eles, se destaca o ODS7, que visa a produção de energia mais limpa e acessível, utilizando recursos renováveis (CNJ, 2019; NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2015).

A biomassa se destaca em meio a busca por novas possibilidades de fontes renováveis para a produção de energia por possuir característica de carbono neutro. Esta fonte é um resíduo advindo do processamento de material orgânico, e é produzido em grande quantidade no Brasil, dado o desenvolvimento do setor agroindustrial brasileiro. No país, este setor representa uma significativa parcela do PIB nacional, e sua expressividade se compara aos setores de petróleo e gás e automobilístico (SANTOS, 2014). Apesar do tamanho deste setor, a utilização dos resíduos agroindustriais como fonte de energia não é percebida tão significativamente na matriz energética brasileira, visto que a biomassa é majoritariamente representada pelo bagaço de cana-de-açúcar e milho neste cenário (EPE, 2021).

O açaí é o fruto de uma palmeira típica da região norte do Brasil e é um dos mais importantes produtos do extrativismo nacional. Sua produção cresceu cerca de 38,7% nos 6 últimos anos, dado o crescimento do mercado para este produto, tanto nacional como internacional (CONAB, 2020). Com o crescimento da produção, a necessidade de gestão dos resíduos produzidos fica mais evidente; neste sentido, a conversão do resíduo de açaí para a geração de biocombustíveis é uma possibilidade, e esta pode ser feita através de diversos processos (NAGAISHI, 2007).

A termoconversão é um processo caracterizado pelo uso do calor, e é amplamente aplicada para resíduos sólidos orgânicos (GARBA, 2020). A pirólise é um método de conversão térmica, onde a aplicação de calor se dá em atmosfera isenta de oxigênio, para a produção de três principais produtos: uma parcela gasosa, que pode ser utilizada como combustível na produção de energia elétrica, o *biochar*, sólido que tem potencial como agente adsorvente no tratamento de água, e o bio-óleo, que pode ser

utilizado propriamente como combustível renovável (HU e GHOLIZADEH, 2019; TRIPATHI *et al.*, 2015).

O emprego de catalisadores em processos de pirólise é recentemente estudado como uma forma de melhorar o rendimento dos produtos e de contribuir para a cinética da reação. Diferentes tipos de compostos podem ser incorporados a biomassa como catalisadores, sendo as zeólitas e os óxidos metálicos os mais estudados (SILVA, 2019; FERREIRA, 2014). Estes catalisadores também podem atuar como adsorventes, uma vez que promovem reações de captura de gases nocivos gerados nos processos térmicos, a exemplo do CO<sub>2</sub>.

Neste trabalho, a pirólise do caroço de açaí foi realizada na ausência e na presença do sólido metálico óxido de cálcio, com o intuito de avaliar seu efeito na reação, seja como catalisador, seja como adsorvente na captura de CO<sub>2</sub>. Para tanto, os testes de pirólise do caroço de açaí foram feitos em analisador termogravimétrico em diferentes razões de aquecimento, gerando os dados de conversão necessários ao estudo. A cinética da pirólise é um processo complexo de conversão heterogênea, simplificada através dos modelos isoconversionais para a definição de seus parâmetros (ALVES *et al.*, 2020). Neste estudo, foi determinada a energia de ativação ( $E_a$ ). Para calcular a  $E_a$ , foram selecionados os modelos isoconversionais integrais de FWO e KAS. A caracterização do caroço de açaí também foi feita de forma a verificar seu potencial de conversão bioenergética e também avaliar os efeitos da sua composição no processo de pirólise.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar as propriedades físico-químicas do caroço de açaí e a pirólise não isotérmica desta biomassa, avaliando sua cinética e o efeito da presença de óxido de cálcio na reação.

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Caracterizar a biomassa de caroço de açaí através da análise imediata (umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas), análise elementar (C, H, O, N e S), densidade aparente e poder calorífico;
- Avaliar a pirólise do caroço de açaí em experimentos em analisador termogravimétrico com quatro razões de aquecimento;
- Avaliar a pirólise do caroço de açaí na presença de óxido de cálcio (CaO) em experimentos em analisador termogravimétrico com três razões de CaO/biomassa;
- Determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de pirólise a partir dos dados termogravimétricos, aplicando dois modelos isoconversionais integrais (FWO e KAS);
- Avaliar o efeito catalítico e adsorvente da adição do catalisador CaO na pirólise através da comparação das curvas termogravimétricas obtidas;
- Gerar dados para possibilitar a modelagem da pirólise em escala industrial a fim de reaproveitar os resíduos da produção de polpa de açaí.

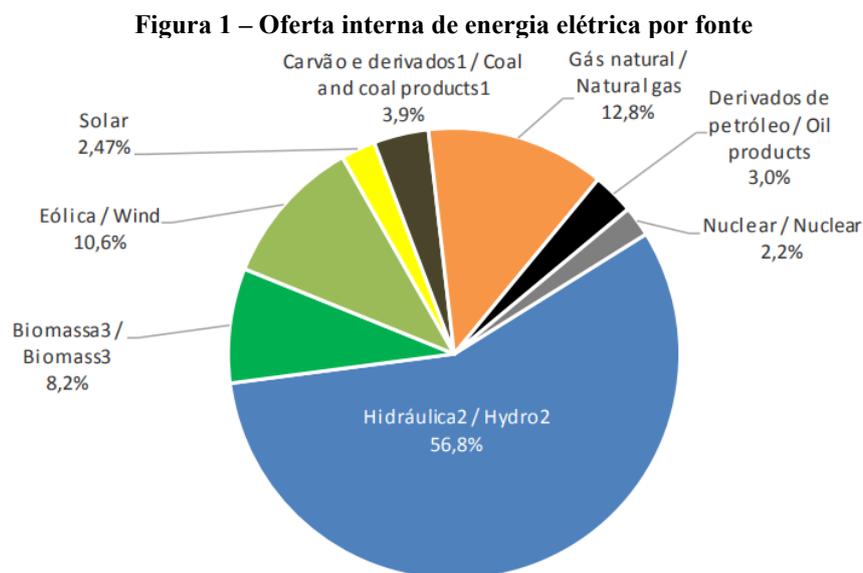
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Matriz energética

A crescente demanda por energia é uma pauta atual que movimentou grandes discussões ao redor do mundo. Com isso, a necessidade de desenvolver e migrar a matriz energética para fontes de energia renováveis ganhou importância nos últimos anos em meio ao cenário socioambiental mundial. A preocupação com a emissão de gases de efeito estufa motivou debates e a criação de acordos entre países, como o tratado de Paris em 2015 na 21ª Conferência do clima. Este acordo visa o comprometimento em reduzir a emissão dos poluentes e procurar alternativas para os combustíveis fósseis que são grandes agravantes do problema (KORZENIEWICZ, 2021).

Diante disso, o Brasil firma seu compromisso trabalhando em prol de 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas, para atingir a agenda 2030. Nestes parâmetros, se destaca o ODS7 que corresponde a energia limpa e acessível, e, para isso, o país atua em garantir o incentivo a pesquisa e desenvolvimento de energias limpas, bem como objetiva incluir amplamente estas fontes na matriz, além de assegurar que seja acessível a todos (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2015).

O Brasil tem grande parte de sua matriz energética formada por fontes renováveis de energia, ou seja, cerca de 78,1% (BEN, 2022) da oferta interna de energia elétrica, onde só a fonte hidráulica representa cerca de 56,8% (BEN, 2022) conforme mostra a Figura 1. Apesar dos números expressivos para fontes limpas de energia, as não renováveis, como o petróleo, ainda são muito exploradas e usadas no território brasileiro, bem como destinadas para fins de exportação. Neste contexto, a atenção se volta, primeiro, a intensificar a produção de energia limpa no Brasil, e segundo, a diversificar a matriz energética, e equilibrá-la entre as fontes disponíveis (SOARES e CÂNDIDO, 2020).



Fonte: EPE (2022)

### 3.2 Biomassa

Biomassa é todo resíduo advindo de matéria orgânica, capaz de ser utilizado como fonte para a obtenção de energia, incluindo resíduos sólidos naturais ou derivados da atividade humana como agricultura, pecuária, indústria, entre outros (SEYE, 2003). O potencial de produção energética da biomassa está relacionado com a energia química gerada durante o processo fotossintético: enquanto ainda em forma de matéria orgânica, ocorre a combinação de gases atmosféricos e água na presença de luz solar, para a produção da energia, e esta é armazenada em suas ligações químicas (SILVA *et al.*, 2005).

Os resíduos provenientes da agroindústria ganham destaque para estudos de conversão energética, por se classificarem em biomassas do tipo lignocelulósicas. Biomassas lignocelulósicas são formadas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, e correspondem ao tipo de biomassa mais abundante no mundo (NAKAEMA, 2021). Além da alta disponibilidade, existe um interesse socioambiental em reutilizar resíduos agroindustriais, proporcionando um destino correto a estes resíduos, evitando o impacto do descarte incorreto, e ainda agregando valor a um subproduto agroindustrial (BELOTTE *et al.*, 2018).

O Brasil apresenta pioneirismo na produção de energia através de biomassa, representando cerca de 8,2% (BEN, 2022) da matriz energética, no qual o bagaço da cana-de-açúcar corresponde a uma das principais fontes. A cana-de-açúcar tem sua maior produção na região sudeste do Brasil, no estado de São Paulo (PAM, 2020). Já na região

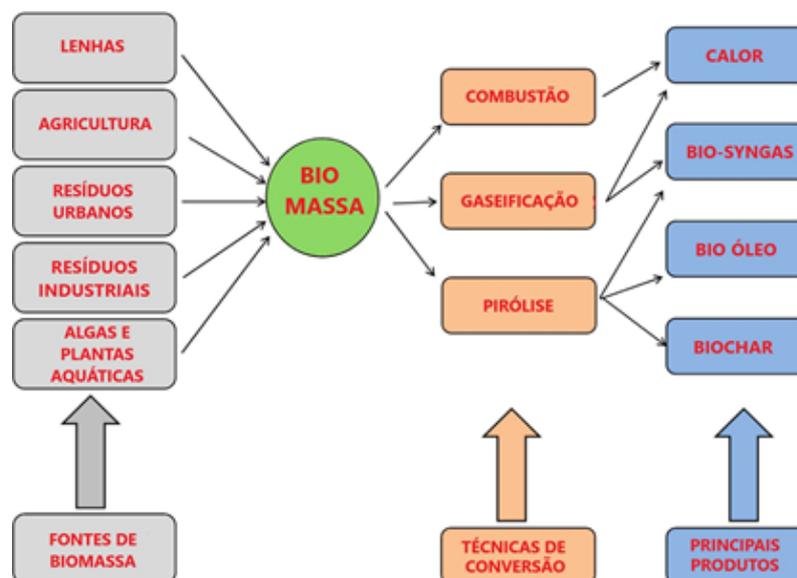
norte do país, se concentra a produção do açaí. O açaí é um fruto amazônico, cuja industrialização da polpa cresceu nos últimos anos, gerando cada vez mais resíduos. Em 2020, o Pará produziu cerca de 149,7 mil toneladas de açaí (PEVAS, 2020), que geraram aproximadamente 130 mil toneladas de resíduos (OLIVEIRA e CRUZ, 2020), e, assim, a preocupação com a destinação destes resíduos cresce cada vez mais, com o aumento da demanda e conseqüentemente da produção.

Dessa maneira, a biomassa de caroço de açaí é um relevante objeto de estudo na área da energia limpa. Segundo Nagaishi (2007), o caroço de açaí apresenta alto potencial bioenergético, é abundante e de fácil manuseio. Sendo assim, a conversão desta biomassa em bioenergia é uma alternativa promissora para a gestão dos resíduos produzidos, podendo contribuir para a geração de renda, agregando valor ao material, e ainda transformando-se em uma nova opção para a geração de energia no Brasil (SILVA, 2019).

### **3.3 Rotas de conversão**

A biomassa é capaz de suprir diferentes necessidades de energia, como a energia elétrica e combustível, e, para isso, pode passar por diferentes processos de conversão (BALAT *et al.*, 2009). O processo de conversão mais adequado é definido a partir de alguns fatores como os produtos gerados, questão ambiental e disponibilidade da própria biomassa. Os processos podem ser térmicos, onde a força motriz é o calor, ou bioquímicos, providos por enzimas ou microrganismos (GARBA, 2020). Os processos térmicos são os mais utilizados para a conversão de biomassa. Dentre eles, se destacam a combustão, a gaseificação e a pirólise, e destes podem ser gerados diversos produtos, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2- Produtos obtidos através das principais técnicas de conversão e fontes de biomassa



Fonte: Adaptado de Tripathi *et al.* (2015)

O processo de combustão é muito utilizado na indústria pois é capaz de converter a energia química da biomassa em calor. Este corresponde à queima completa da biomassa na presença de oxigênio, numa faixa de temperatura de 800 até 1000 °C. Durante a combustão, além de calor, é observada a emissão de gases poluentes como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) para o ambiente (GARBA, 2020; TRIPATHI *et al.*, 2015).

A gaseificação ocorre em uma faixa de temperatura similar à da combustão, de 700 até 900 °C, e em uma atmosfera parcialmente oxidante, formada por oxigênio (O<sub>2</sub>), ar atmosférico e/ou vapor de água. Neste processo, a biomassa sofre uma oxidação incompleta, onde a sua energia química é convertida em um gás combustível, chamado de *bio-syngas*, formado principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) (TRIPATHI *et al.*, 2015).

A pirólise, por sua vez, é o processo de degradação termoquímica da biomassa, em faixas de temperatura mais baixas que para os processos anteriores, e assim, é a etapa que antecede a combustão e a gaseificação. Na técnica de pirólise, comumente se usa uma atmosfera isenta de oxigênio, com presença de gás nitrogênio, para que assim, seja possível garantir a formação de produtos mais estáveis (TRIPATHI *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, a conversão de biomassa através da pirólise ganhou espaço entre pesquisadores, justamente em meio à crescente preocupação com a substituição dos combustíveis fósseis. Através da utilização deste resíduo em processos de conversão, é

produzido um combustível renovável e limpo, já que a energia presente nas ligações químicas da biomassa é originada através da fotossíntese, utilizando luz solar, CO<sub>2</sub> da atmosfera e água, e assim, o ciclo de reuso de carbono começado pelas plantas é estabelecido ao devolver esta parcela de CO<sub>2</sub> a atmosfera (SILVA *et al.*, 2005).

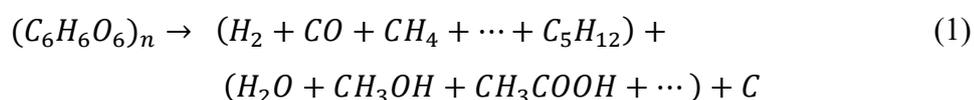
Além disso, o processo de pirólise ainda apresenta vantagens em relação aos outros por gerar 3 produtos que podem ser aproveitados para fins energéticos (JESUS *et al.*, 2020). Estes produtos apresentam alta densidade energética, e são divididos em: resíduo sólido, chamado de *biochar*, um produto gasoso, biogás (*bio-syngas*), e um produto líquido, denominado bio-óleo (LEWANDOWSKI *et al.*, 2020; OSMAN *et al.*, 2017).

O *biochar* é um resíduo sólido, formado majoritariamente por carbono, gerado durante o processo de pirólise, devido às reações de craqueamento dos compostos mais pesados presentes na biomassa. Este resíduo tem várias aplicações, dentre elas está o uso como catalisador, como adsorvente no tratamento de água, e também como fertilizante (HU e GHOLIZADEH, 2019; TRIPATHI *et al.*, 2015).

O bio-óleo é o produto líquido, constituído por compostos oxigenados, como ésteres, fenóis e cetonas, formados nas reações de desidratação, descarboxilação e desidrogenação durante a pirólise. As propriedades do bio-óleo estão diretamente relacionadas com as características do próprio processo pirolítico, como as taxas de aquecimento, ou com as características da biomassa, como o teor de carbono, por exemplo. Apesar das variações na composição específica do bio-óleo, ele representa uma alternativa energética renovável e ainda apresenta baixas taxas de emissão de gases nitrogenados e sulfurados (HU e GHOLIZADEH, 2019; TRIPATHI *et al.*, 2015).

O produto gasoso da pirólise, também chamado de *bio-syngas*, pode ser utilizado como combustível para a geração de energia elétrica. É composto em sua maioria pelos gases: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (HU e GHOLIZADEH, 2019; TRIPATHI *et al.*, 2015).

Segundo Tripathi *et al.* (2015), é possível descrever a conversão que ocorre durante a pirólise da biomassa através da Equação 1, onde os produtos representam, respectivamente, o gás produzido, o bio-óleo e o *biochar*.



### 3.4 Pirólise catalítica

A pirólise pode ser dividida em vários tipos, de acordo com parâmetros como as condições de operação do equipamento, e também o emprego, ou não, de catalisadores (GARBA 2020). A pirólise catalítica é um processo que consiste na aplicação de agentes catalisadores à biomassa, e se destaca como objeto de estudos, pois representa uma opção para melhorar o rendimento do bio-óleo produzido, reduzindo assim a necessidade de pós-tratamentos e ampliando a gama de aplicações, além de contribuir para fatores cinéticos que impactam na velocidade e nas temperaturas de degradação dos compostos da biomassa (SILVA, 2019; FERREIRA, 2014).

Os catalisadores sólidos podem promover diversos efeitos no processo de pirólise, os quais dependem fundamentalmente das características de cada catalisador, destacando-se assim a importância de estudá-los e selecioná-los de forma a atingir os objetivos desejados ao processo (FERREIRA, 2014). O catalisador pode atuar promovendo reações de desoxigenação, diminuindo o teor de compostos oxigenados no bio-óleo, e aumentando assim seu rendimento como combustível. Em alguns casos, na presença de catalisadores, também é observado o aumento na emissão dos gases provenientes das reações de descarboxilação (remoção do grupo carbóxico liberando  $\text{CO}_2$ , decarbonatação (remoção de  $\text{CO}_2$  do  $\text{CaCO}_3$ ) e desidratação (eliminação de água) (SHARMA *et al.*, 2015). A respeito dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise, observa-se na literatura que estes sofrem influência na presença do catalisador, no sentido de aumentar a velocidade de reação, diminuindo a energia de ativação ( $E_a$ ) e aumentando o fator pré-exponencial ( $A$ ).

Várias classes de compostos podem ser usadas como catalisadores na pirólise. De acordo com Ferreira (2014), diversos tipos de zeólitas e óxidos metálicos são estudados para a pirólise catalítica de biomassas lignocelulósicas.

Subramanian *et al.* (2020) realizaram um estudo do efeito do uso da zeólita 5A como catalisador na pirólise do arbusto espiroleira (*Nerium oleander*) nos parâmetros cinéticos ( $E_a$  e  $A$ ) e também na deposição de coque no processo. Através das análises termogravimétricas e os modelos cinéticos, os autores concluíram que a zeólita 5A foi capaz de diminuir expressivamente a energia de ativação da pirólise e aumentar o fator pré-exponencial, quando comparada ao processo não-catalítico. Ainda, concluíram que a deposição de coque aumenta na presença do catalisador.

No estudo conduzido por Oliveira (2019), a pirólise de óleo de Licuri (*Syagrus coronata*) foi analisada na presença de um catalisador a base de óxido de zinco (ZnO) suportado em argila vermiculita, formada por metais como magnésio (Mg), alumínio (Al) e ferro (Fe). Neste processo foi observado o aumento na produção de hidrocarbonetos, melhorando assim a qualidade e o rendimento do bio-óleo produzido, além de diminuir a  $E_a$  e aumentar o  $A$  no processo catalítico.

Chen *et al.* (2017) utilizaram o óxido de cálcio (CaO) como catalisador na pirólise de biomassa de caule de algodão em reator de leito fixo. O CaO foi responsável por aumentar a quantidade de cetonas e diminuir a quantidade de compostos ácidos no bio-óleo, devido a formação, e posterior decomposição de compostos carboxilados em carbonato de cálcio. Neste estudo, também foi possível observar a atuação do CaO como adsorvente de CO<sub>2</sub>, favorecendo a reação de *shift* gás-água, e impactando positivamente na composição do produto gasoso da pirólise, principalmente em relação à quantidade de H<sub>2</sub> produzido (que aumenta).

Darren *et al.* (2018) utilizaram catalisadores contendo CaO (calcário e casca de ovo) para estudar a cinética da pirólise de biomassa de casca de arroz. De acordo com os autores, utilizando 10% em massa dos catalisadores na mistura, ambos foram capazes de reduzir significativamente a energia de ativação do processo, com destaque para a casca de ovo. O fator pré-exponencial, por sua vez, diminuiu com a adição do catalisador, contrapondo o comportamento esperado quando há diminuição da energia de ativação. Balasundram *et al.* (2017) também verificaram a diminuição do  $A$  para a biomassa de copra de coco utilizando um catalisador de Níquel e Cério suportados em óxido de alumínio (Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estes autores concluíram que isso ocorreu devido à deposição de coque na superfície do catalisador.

As Tabelas A1 e A2 disponíveis no Apêndice A correspondem ao estado da arte dos trabalhos publicados recentemente sobre pirólise catalítica, relacionando as biomassas com os catalisadores usados e os efeitos observados pelos autores, tanto na cinética como nos produtos da pirólise.

### 3.5 Cinética

#### 3.5.1 Análise termogravimétrica

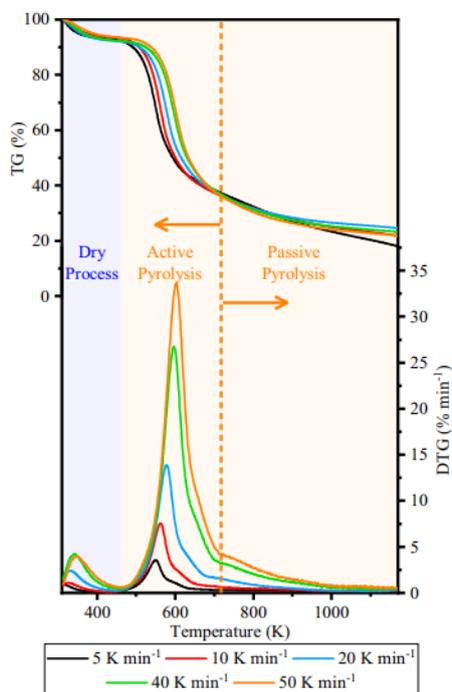
A análise térmica *via* termogravimetria é muito utilizada para estudar a cinética da pirólise, uma vez que, esta é capaz de descrever o comportamento da degradação térmica de uma amostra pirolisada, através de curvas que relacionam a perda de massa

com a temperatura ou com o tempo. Estas curvas, por sua vez, permitem a definição do tripé cinético ( $E_a$ ,  $A$  e modelo de reação), os quais são fundamentais para propósitos de projeto e escalonamento dos processos (DHYANI e BHASKAR, 2017; ALVES *et al.*, 2020).

O analisador termogravimétrico favorece o estudo da cinética da pirólise, pois permite controlar a razão de aquecimento da amostra, através de um crescimento linear. Na prática, faz-se necessário o uso de pelo menos 3 razões de aquecimento para a determinação dos parâmetros cinéticos. Além disso, condições de operação como massa reduzida de amostra, pequeno tamanho de partícula e elevado fluxo de gás reagente permitem minimizar os efeitos das resistências à transferência de calor e massa, influenciando positivamente na cinética do processo (SILVA, 2019; ZANATTA, 2012).

Na Figura 3 são mostradas as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) encontradas na literatura para a semente de açaí (ALVES *et al.*, 2020).

**Figura 3 - Curvas de TG e DTG para uma amostra de semente de açaí**



**Fonte: ALVES *et al.* (2020)**

A DTG é utilizada para interpretar as curvas de TG, com o objetivo de transformar os degraus característicos das mesmas em picos, através da derivada primeira da massa em relação ao tempo (ALVARENGA, 2013, ALVES *et al.*, 2020). Através deste

método é possível definir precisamente a faixa de temperatura de degradação da pirólise, caracterizar cada pico de degradação em relação aos compostos da amostra através da temperatura em que esta acontece, e, ainda, gerar uma área abaixo de cada pico proporcional a massa de amostra perdida (BIAGINI *et al.*, 2007; ZANATTA, 2012).

Alves *et al.* (2020) foram capazes de definir, por meio das curvas de DTG observadas na Figura 2, os picos de perda de massa correspondentes a cada componente lignocelulósico da biomassa de semente de açaí, através da faixa de temperatura em que acontecem. Segundo os autores, o primeiro pico, na faixa de temperatura entre 300 K e 455 K (27 °C e 182 °C) corresponde a desidratação da amostra, a qual perde água na forma de vapor. Na sequência, entre 560 K e 614,4 K (287 °C e 341,4 °C) ocorre o maior pico de perda de massa, correspondente a liberação da hemicelulose. Ainda, correspondendo à zona de pirólise ativa, ocorre um ombro ao final do maior pico de perda de massa, entre 577,4 K e 633,4 K (304,4 °C e 360,4 °C), que equivale à perda de massa da celulose contida na biomassa. Ao final, na zona de pirólise passiva, existe uma cauda que ocorre a partir da temperatura de 720 K (447 °C), característica da perda de massa da lignina. Estes resultados foram encontrados para todas as razões de aquecimento estudadas pelos autores.

### 3.5.2 Modelos cinéticos

A cinética da pirólise é caracterizada por envolver uma série de reações complexas, primárias e secundárias, paralelas e competitivas; e, por este motivo, o desenvolvimento de modelos reacionais para processos de pirólise é comumente simplificado através dos métodos isoconversionais e de etapa única (ALVARENGA, 2013; BATISTA JÚNIOR, 2017).

Os modelos isoconversionais são utilizados para modelar decomposições por pirólise dinâmica (variações de temperatura linear), pois permitem o cálculo da  $E_a$  sem necessitar de parâmetros como ordem de reação e rotas de decomposição, além de apresentar um resultado confiável e poder prever uma conversão global ao final do processo da pirólise (ALVARENGA, 2013).

A cinética da pirólise é caracterizada, portanto, como um processo de conversão heterogênea, onde partículas sólidas são convertidas em voláteis (ALVES *et al.*, 2020). A modelagem para esse tipo de processo é dada pela equação fundamental da taxa de conversão (Eq. 2), a qual pode ser considerada dependente de uma função de apenas duas

variáveis, temperatura (T) e conversão ( $\alpha$ ) (VYAZOVKIN *et al.*, 2011; ALVES *et al.*, 2019).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (2)$$

A conversão neste processo pode ser definida através da Eq. 3.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (3)$$

Onde  $m_0$  é a massa no instante  $t=0$  (inicial),  $m_\infty$  no instante final, e  $m_t$  a massa da amostra em um dado instante  $t$ .

O parâmetro  $k(T)$  é uma função que representa a constante de velocidade de reação, e pode ser descrita através da equação de Arrhenius (Eq. 4) e substituída na Eq. 2, obtendo a Eq. 5 (ALVES *et al.*, 2019).

$$k(T) = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times f(\alpha) \quad (5)$$

A Eq. 4 descreve a dependência da taxa de variação da conversão com o tripé cinético ( $E_a$ ,  $A$  e  $f(\alpha)$ ), e estes são respectivamente, a energia de ativação em ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), o fator de frequência em ( $\text{min}^{-1}$ ) e a função que descreve a dependência em relação a conversão (modelo de reação). Na equação de Arrhenius,  $R$  é a constante específica dos gases ( $8,314 \text{ kJ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (ALVES *et al.*, 2019).

Para processos não-isotérmicos, existe uma razão de aquecimento, que pode ser descrita por uma variação de  $T$  com  $t$  ( $\frac{dT}{dt}$ ). Assim, denominada esta razão como  $\beta$  ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), e substituindo esta definição na Eq. 5, tem-se a Eq. 6 que descreve o modelo de forma diferencial. Ainda, ao integrar esta expressão, obtém-se a forma integral expressa pela Eq. 7, onde  $g(\alpha)$  representa a integral do modelo de reação.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times f(\alpha) \quad (6)$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Vários modelos podem ser utilizados para definir os parâmetros das Eq. 6 e 7, e estes tratam de métodos integrais, que utilizam uma aproximação para solução da integral, já que esta não possui solução analítica (VYAZOVKIN *et al.*, 2011), ou métodos diferenciais. Os métodos integrais mais utilizados na literatura são Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK), e estes são expressivos por serem métodos simples e apresentarem confiabilidade de resultados. Os métodos citados utilizam as aproximações de Doyle, Murray-White e Starink, respectivamente, para aproximar o resultado da integral (ALVES *et al.*, 2019). Neste trabalho, optou-se por resolver a integral da Eq. 7 para encontrar a energia de ativação através dos métodos de FWO e KAS (ASTM, 2018).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparação dos sólidos

A amostra de caroço de açaí é um resíduo da produção de polpa de açaí, e foi obtida na cidade de Marabá, localizada no sudoeste do estado do Pará, a preparação da amostra se deu conforme o trabalho de Aguiar (2022), e é descrita na sequência. Após receber a amostra, os caroços foram lavados em água corrente, e secos em estufa a 100 °C durante 24 h. Em seguida, foram moídos em um moinho de facas e peneirados utilizando peneiras da série Tyler, para obter um tamanho de partícula menor que 149 µm (< 100 mesh). A amostra já homogeneizada foi então armazenada em recipiente vedado.

O óxido de cálcio (CaO) utilizado foi obtido da marca Sigma-Aldrich (concentração ≤ 100%). O CaO foi previamente submetido a calcinação, para eliminar quaisquer impurezas presentes em sua superfície, incluindo umidade e até mesmo CO<sub>2</sub> (descarbonatação). A calcinação foi realizada em forno tipo mufla (Zezimaq, Brasil), onde o CaO foi mantido no forno por 2 h após alcançar a temperatura de 900 °C (DOMENICO, 2013). A verificação da perda de massa foi feita por meio da pesagem da amostra, desta forma, após as 2 h contabilizou-se uma perda de massa de 3,3%.

### 4.2 Caracterização da biomassa

Para investigar o potencial do caroço de açaí como biocombustível, algumas características físico-químicas da amostra foram avaliadas, incluindo: análise imediata, análise elementar, poder calorífico e densidade aparente.

A análise imediata define o teor de umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) contidos na amostra. Esta análise foi realizada em um forno mufla (Zezimaq, Brasil) para 1,0 g de amostra, e conduzida da seguinte maneira: primeiro, a biomassa foi submetida a análise de U, sendo seca em cadinho de cerâmica na temperatura de 105 °C, por pelo menos 2 h, seguindo a norma CEN/TS 14774-1; posteriormente, com a amostra já seca (em base seca), foi possível realizar a análise de MV, submetendo a mesma à uma temperatura de 900 °C por 7 min com o cadinho tampado de acordo com a norma CEN/TS 15148; por último, a biomassa seca foi queimada em 550 °C para determinação do teor de CZ, através da norma CEN/TS 14775 (CEN/TS, 2004; 2006; 2010). O teor de CF foi calculado pela diferença entre o total e os demais teores. Todas as análises foram feitas em triplicata. As equações utilizadas para definir os teores podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Equações para os cálculos da análise imediata

COMPONENTE	EQUAÇÃO	NORMA
%U	$\%U = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{(m_{inicial})} \times 100$	CEN/TS 14774-1
%MV	$\%MV(b. s.) = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{(m_{inicial})} \times 100$	CEN/TS 15148
%CZ	$\%CZ(b. s.) = \frac{(m_{final})}{(m_{inicial})} \times 100$	CEN/TS 14775
%CF	$\%CF(b. s.) = (100 - MV - CZ)$	-

Nota:  $m_{inicial}$  é a massa contida no cadinho antes da respectiva análise e  $m_{final}$  é a massa final que restou no cadinho após cada análise.

Fonte: Autoria Própria (2021)

A densidade aparente é um parâmetro que correlaciona a massa (porosa) da amostra com seu volume ( $\text{g cm}^{-3}$ ), e esta foi determinada de acordo com a norma ASTM E873-82, utilizando uma proveta de 5 mL (cilindro graduado). A análise foi feita por meio da pesagem da biomassa introduzida em 1 mL da proveta, e, o resultado, foi calculado pela relação massa/volume dada pela Eq. 8 (ASTM, 2019).

$$d_{ap} = \frac{m_t - m_c}{V_c} \quad (8)$$

Onde  $m_t$  é a massa total da amostra e do cilindro (g),  $m_c$  é a massa do cilindro (g), e  $V_c$  é o volume do cilindro ( $\text{cm}^3$ ).

A determinação do poder calorífico superior (PCS) da amostra permite avaliar a quantidade de energia liberada durante a sua combustão completa (ALVES *et al.*, 2020), neste trabalho, o PCS foi determinado experimentalmente através de uma bomba calorimétrica adiabática modelo C200, da marca IKA *Calorimeters* (Wilmington, USA) de acordo com a norma ASTM D5865-13 (ASTM, 2013) na Universidade Estadual do Pará (UEPA).

A análise elementar é realizada a fim de determinar a composição da amostra em relação ao teor de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). Esta análise foi feita em um Analisador Elementar EA1108 da marca Fisons Instruments (Bramford, UK) da Central Analítica do Departamento de Química da UFSCar, na cidade de São Carlos - SP. Neste procedimento, a amostra é introduzida no reator, mantido a 1020 °C, com um fluxo de purga contínuo de hélio. Em seguida, a corrente de purga é enriquecida com oxigênio, ocorrendo a oxidação de todos os compostos (combustão dinâmica *flash*). Os produtos gasosos são então conduzidos a um

cromatógrafo gasoso para sua detecção e quantificação. A partir desta análise, o oxigênio é determinado por diferença, de acordo com a Eq. 9.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%CZ) \quad (9)$$

### 4.3 Definição das Misturas para Pirólise

As proporções de biomassa:CaO foram definidas com base nas razões estequiométricas das reações de combustão completa (Eq. 10) e de captura de CO<sub>2</sub> ou carbonatação (Eq. 11).



De acordo com a análise elementar, o carbono (C) corresponde a 47% da biomassa de caroço de açaí (47mg/100mg). Assim, primeiro é calculada a quantidade de CO<sub>2</sub> gerado a partir da queima de 100 mg de caroço de açaí, através da razão estequiométrica da reação de combustão (Eq. 10), obtendo-se um total de 172,4 mg. Pela estequiometria da reação de captura de CO<sub>2</sub> (Eq. 11) é possível então calcular a quantidade de CaO necessário para capturar toda a quantidade do CO<sub>2</sub> produzido. Assim feito, obtém-se 219,8 mg de CaO para 47 mg de C na biomassa ou 100 mg de biomassa propriamente dita. Com isso, obtém-se uma razão de 2,2:1 de CaO:biomassa. Esta proporção é tomada como base para a definição das amostras a serem pirolisadas no analisador termogravimétrico (DOMENICO, 2013).

Neste trabalho, foram testadas três diferentes misturas, mantendo-se fixa a quantidade de biomassa em 3 mg, e variando-se a quantidade de catalisador, com o objetivo de avaliar o efeito do CaO em relação à mesma quantidade de partículas de biomassa (ou mesma quantidade de carbono). Sendo assim, foram definidas as seguintes proporções CaO:biomassa: 1:2, 1:1 e 2:1. As amostras foram pesadas em balança analítica, e misturadas fisicamente a fim de obter uma amostra homogênea e manter a proporção para cada alíquota retirada.

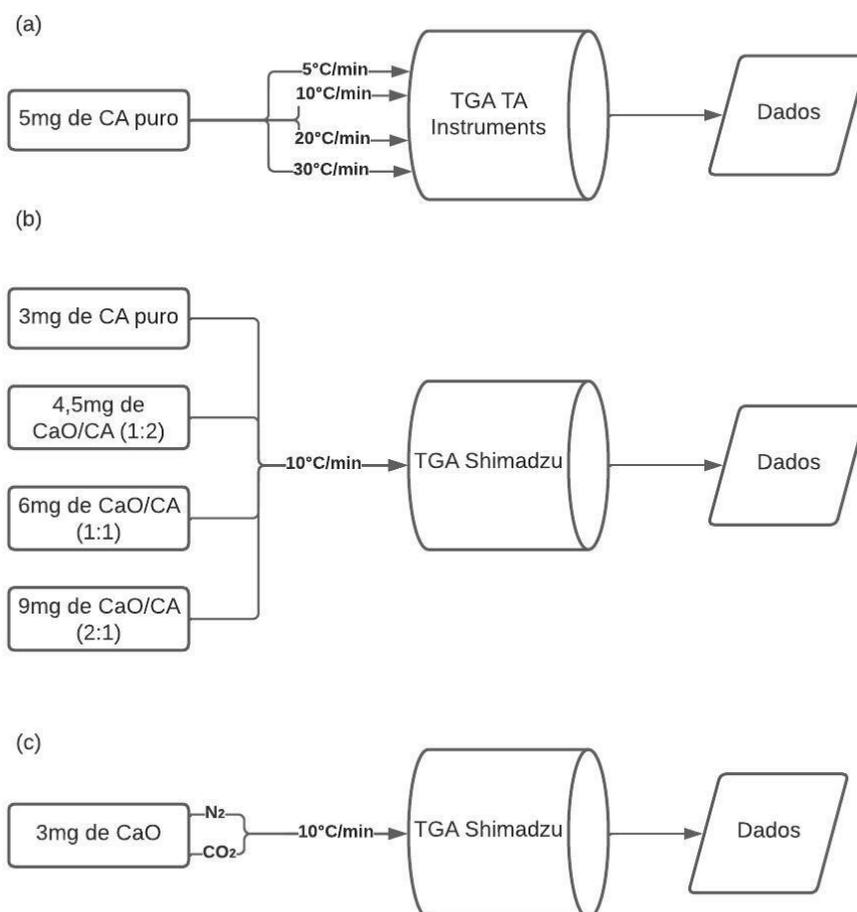
## 4.4 Termogravimetria

### 4.4.1 Análises para pirólise do caroço de açaí

A pirólise da amostra de caroço de açaí foi conduzida na Central de Análises da UTFPR, Campus Pato Branco. Para isso, foi utilizado o Analisador Termogravimétrico (TGA), modelo Q600, marca TA Instruments (New Castle, EUA).

As amostras foram submetidas ao aquecimento desde a temperatura ambiente até 900 °C, em 4 diferentes razões de aquecimento ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ;  $10\text{ °C min}^{-1}$ ;  $20\text{ °C min}^{-1}$  e  $30\text{ °C min}^{-1}$ ), em uma atmosfera com fluxo inerte de  $\text{N}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) e pressão de 1,0 atm. Para as análises de CA puro foi utilizada uma massa de aproximadamente 5 mg no TGA. Assim, as curvas de TG/DTG foram elaboradas para gerar a fonte de dados para a definição dos parâmetros cinéticos (MUMBACH *et al.*, 2020; ALVES *et al.*, 2020; MARCHESE, 2019). A Figura 4 (a) traz o fluxograma desta análise.

**Figura 4 - Fluxograma das análises termogravimétricas (a) para cálculo dos parâmetros, (b) das misturas com CaO e (c) do CaO**



Fonte: Autoria Própria (2022)

#### 4.4.2 Análises para avaliação do efeito do CaO na pirólise do caroço de açaí

As análises da pirólise das três misturas de CaO/CA, do CA puro (para comparação) e do CaO puro foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA, na cidade de Marabá. O equipamento utilizado foi o TGA modelo DTG-60H, marca Shimadzu (Quioto, Japão).

As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C, para apenas uma razão de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>). Além disso, a massa utilizada nos ensaios variou para cada proporção CaO/biomassa, para manter a mesma quantidade de carbono, conforme descrito acima: 0:1 (3 mg), 1:2 (4,5 mg), 1:1 (6 mg) e 2:1 (9 mg). Assim como na análise da cinética, aqui foi usada atmosfera com fluxo inerte de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) e pressão de 1,0 atm. A amostra de CaO foi analisada em duas atmosferas, de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>), a fim de observar o comportamento das curvas de TG na presença destes dois gases. A massa de CaO utilizada nestes ensaios também foi de 3 mg.

A Figura 4 (b) e (c) mostra o fluxograma das análises das misturas e do CaO, respectivamente.

#### 4.5 Cálculo dos parâmetros cinéticos

Neste trabalho, a integral da Eq. 7 (seção 3.5.2) foi resolvida para determinação da  $E_a$  através de dois modelos: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (FLYNN e WALL, 1966; OZAWA, 1965) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971). As equações para a solução da integral podem ser encontradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Equações para os métodos isoconversionais de aproximação		
MÉTODO	EQUAÇÃO	GRÁFICO
FWO	$\log \beta = \log \left( \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}$	$\log \beta \text{ vs } \frac{1}{T}$
KAS	$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) \text{ vs } \frac{1}{T}$

Fonte: Autoria Própria (2021)

Os métodos abordados são métodos integrais e de regressão linear, assim, através do gráfico plotado é possível definir a energia de ativação para cada método (ALVES *et al.*, 2020). Para FWO, a relação estabelecida entre o coeficiente angular da reta (a) e  $E_a$  é expressa na Eq. 12.

$$E_a = a \times \frac{R}{-0,4567} \quad (12)$$

Para o método de KAS, também através de  $a$ , a  $E_a$  é determinada pela Eq. 13.

$$E_a = a \times R \quad (13)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise imediata

Os resultados obtidos a partir da análise imediata da amostra da biomassa de caroço de açaí são expostos na Tabela 3. Para fim de comparação, através da literatura são relacionados os resultados para análise imediata de outras biomassas na mesma tabela.

**Tabela 3 - Resultado da análise imediata de biomassas**

BIOMASSA	AUTOR	%U	%MV	%CZ	%CF
Caroço de Açaí	Este trabalho	9,880 ± 0,732	72,859 ± 0,540	1,954 ± 0,020	25,187 ± 0,546
Caroço de açaí	Santos, 2022	8,5	67	2,7	30
Semente de Açaí	Alves <i>et al.</i> , 2020	-	76,63	1,05	22,32
Bagaço de malte	Marchese, 2019	2,4	80,5	3	16,5
Bagaço de cana	Zanatta, 2012	7,2	82,5	0,9	9,3
Casca de arroz	Fleig, 2020	-	73,9	17,1	9
Casca de cacau	Mumbach <i>et al.</i> , 2020	1,61	70,89	6,77	22,34
Casca de pinhão	Alves <i>et al.</i> , 2019	5,23	72,05	1,28	26,67
Resíduos da colheita do milho	Idelbrando, 2021	5,72	78,93	2,54	18,53

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

O teor de umidade (%U) de uma biomassa é um fator importante para o processo de pirólise, pois é um parâmetro que além de indicar qual é a porcentagem de massa de água presente na amostra, também possibilita avaliar a energia necessária para a vaporização desta água durante o tratamento térmico da biomassa. Logo, também será possível prever o comportamento da temperatura no processo de secagem (endotérmico), já que quanto maior o teor de umidade maior é a redução da temperatura (TAVARES, 2016). O teor de umidade pode ainda implicar em baixa qualidade do produto combustível, onde maiores teores reduzem seu poder calorífico, sendo assim desejado um teor de umidade inferior a 10% (IDELBRANDO, 2021; MARCHESE, 2019).

Para o caroço de açaí observa-se um teor de umidade relativamente alto (9,880%), se comparado com valores encontrados na literatura para outras biomassas, como o bagaço de cana com 7,2% de U em massa (ZANATTA, 2012), o resíduo da colheita do milho com 5,2% (IDELBRANDO, 2021) e o bagaço de malte com 2,4% (MARCHESE, 2019). Porém, o valor encontrado está dentro da faixa desejada para a

produção de biocombustíveis *via* pirólise, e se assemelha ao valor obtido por Santos (2022) para o caroço de açaí, de 8,5%.

O teor de matéria volátil (%MV) é outro importante parâmetro para a avaliação da viabilidade do processo térmico, e indica a liberação dos voláteis presentes na estrutura da biomassa, de forma que maiores %MV indicam fácil ignição e rápido consumo desta na pirólise (TAVARES, 2016; IDELBRANDO, 2021). O valor encontrado para o teor de matéria volátil do caroço de açaí, neste trabalho, foi de 72,859%, e este comparado com o da semente de açaí, 76,63% (ALVES *et al.*, 2020), apresenta similaridade. Fazendo uma comparação com a literatura, é possível concluir que o caroço de açaí tem ótimo potencial como gerador de combustíveis limpos, já que se equipara aos valores para biomassas como a casca de pinhão com valor encontrado por Alves *et al.* (2019) de 72,05%, a casca de arroz por Fleig (2020) de 73,9% e o resíduo da colheita do milho, por Idelbrando (2021), de 78,93%. Ainda, está dentro da faixa encontrada para biomassas tipicamente estudadas (70–82,5%), sendo o maior valor o correspondente ao bagaço de cana, encontrado por Zanatta (2012), a qual é amplamente utilizada no Brasil nos processos de conversão energética.

O teor de cinzas (%CZ) diz respeito a porção inorgânica presente na composição de biomassas e é fundamental para a avaliação do funcionamento do equipamento utilizado no processo de conversão térmica. Elevados teores de CZ em processos operados a altas temperaturas podem gerar grandes quantidades de cinzas fundidas, promovendo incrustações e danificando o equipamento (MARCHESE, 2019; ALVES *et al.*, 2020). Para o caroço de açaí foi encontrado um teor de 1,954% de CZ, o qual representa um valor bastante baixo, porém dentro da conformidade, quando comparado à faixa deste teor em biomassas lignocelulósicas da literatura (0,9-17%).

E, por fim, a determinação do teor de carbono fixo (%CF) permite avaliar o rendimento da biomassa em *biochar*, de forma que quanto maior a %CF, maior é o rendimento e o poder calorífico do *biochar*. Ambos os parâmetros ainda se intensificam em processos de conversão térmica com baixas taxas de aquecimento, como a pirólise (ALVES *et al.*, 2019; TAVARES, 2016). Para o caroço de açaí, foi obtido um teor de carbono fixo igual a 25,187%, o qual é satisfatoriamente alto, comparado a teores encontrados para o bagaço de malte, os resíduos da colheita do milho e a casca de cacau, respectivamente de 16,5% (MARCHESE, 2019), 18,53% (IDELBRANDO, 2020) e 22,34% (MUMBACH *et al.*, 2020).

## 5.2 Densidade aparente

A densidade aparente do caroço de açaí foi determinada de forma experimental em triplicata, e a média das densidades encontradas resultou em um valor de  $0,568 \text{ g cm}^{-3}$ . Este dado pode ser melhor avaliado por meio da comparação com valores relatados na literatura para biomassas como o bagaço de malte com  $0,376 \text{ g cm}^{-3}$  (SILVA, 2019), os resíduos da colheita do milho com  $0,265 \text{ g cm}^{-3}$  (IDELBRANDO, 2020), a semente de açaí com  $0,5894 \text{ g cm}^{-3}$  (ALVES *et al.*, 2020) e o bagaço de caju com  $1,41 \text{ g cm}^{-3}$  (TAVARES, 2016). Logo, é possível concluir que a densidade aparente do caroço de açaí foi um valor intermediário em relação as biomassas utilizadas em processos de conversão energética. Neste caso, pode-se prever que não haja grandes problemas em relação ao armazenamento e transporte dessa biomassa. Ainda, é possível supor que o tempo de queima da MV para o caroço de açaí (em termos de mesma quantidade de massa) é menor em comparação à semente do mesmo fruto e ao bagaço de caju, e maior em comparação ao bagaço de malte e resíduos da colheita do milho (TAVARES, 2016).

## 5.3 Poder calorífico

Através do poder calorífico é possível avaliar o potencial energético de uma biomassa para utilização em um processo de termoconversão, já que este é um parâmetro que mede a quantidade de energia que a biomassa libera em um processo de combustão completa (ALVES *et al.*, 2020; TAVARES, 2016). O poder calorífico superior (PCS) da biomassa de caroço de açaí foi determinado experimentalmente, e assim se obteve um valor de  $17,403 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Este resultado demonstra um alto potencial bioenergético quando comparado com o PCS de biomassas utilizadas tipicamente para a queima, como o bagaço de cana e a serragem com valores de  $15,335 \text{ MJ kg}^{-1}$  (ZANATTA, 2012) e  $17,7 \text{ MJ kg}^{-1}$  (SOARES *et al.*, 2016), respectivamente. Ainda, o caroço de açaí apresenta valor similar ao determinado para a biomassa da semente de açaí, com PCS de  $16,98 \text{ MJ kg}^{-1}$  (ALVES *et al.*, 2020).

## 5.4 Análise elementar

Os resultados obtidos a partir da análise elementar da amostra de caroço de açaí são expostos na Tabela 4. Da mesma forma que para a análise imediata, a fim de comparar, também são expostos na mesma tabela os resultados encontrados na literatura para outras biomassas.

**Tabela 4 - Resultado da análise elementar de biomassas**

<b>BIOMASSA</b>	<b>AUTOR</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>%H</b>	<b>%S</b>	<b>%O</b>
Caroço de Açaí	Este trabalho	46,72	1,16	5,11	0,00	45,06
Semente de Açaí	Alves et. al., 2020	46,90	1,79	5,87	0,51	43,88
Bagaço de Malte	Silva, 2019	45,70	2,82	7,09	1,13	35,25
Bagaço de Cana	Grotto <i>et al.</i> , 2021	44,25	0,36	7,01	0,95	47,43
Casca de Arroz	Fleig, 2020	37,80	0,30	5,50	17,1	39,30
Casca de Cacau	Alves <i>et al.</i> , 2020	42,16	1,32	6,08	0,01	43,66
Casca de Pinhão	Alves <i>et al.</i> , 2019	44,63	0,51	5,47	0,12	48,00
Resíduos da colheita do milho	Idelbrando, 2021	47,83	-	5,85	-	43,38

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

A partir da Tabela 4 é possível observar que a biomassa de caroço de açaí é formada predominantemente de oxigênio (47,01%) e carbono (46,72%). Estes valores podem ser considerados altos quando comparados com a faixa encontrada para as biomassas presentes na literatura, sendo de 35,25 – 48% para o O e 37,8 – 47,83% de C, e assim percebe-se que o caroço de açaí tem potencial de gerar produtos com altas concentrações de C e O. Quanto ao valor determinado para o hidrogênio (5,11%), se observa que este é o menor valor da faixa encontrada na literatura (5,11 – 7,09%), porém não destoando dos demais, sendo muito similar ao da biomassa de casca de arroz (5,5%), e aquele encontrado para a semente de açaí (5,87%). Já os teores de nitrogênio (1,16%) e enxofre (0,00%), são valores muito baixos quando comparados as demais biomassas apresentadas, o que indica que a conversão térmica da biomassa de caroço de açaí apresenta vantagens ambientais, já que não se espera uma significativa geração de gases nocivos durante processos ( $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ ) (MUMBACH *et al.*, 2020).

É possível também estabelecer uma relação entre a composição da biomassa e o poder calorífico desta, já que sabe-se que menores razões molares O/C e maiores razões molares H/C contribuem para altos valores de poder calorífico (TAVARES, 2016). Para o caroço de açaí a razão O/C é igual a 0,724 e a H/C é igual a 1,303. Quando comparados com os valores obtidos para as biomassas, apresentados na Tabela 5, observa-se que ambas as razões estão abaixo da média para as demais biomassas. Assim conclui-se que a quantidade de O presente na biomassa de caroço de açaí favorece o valor do PCS. Já a quantidade de H, como comentado anteriormente, é mais baixa quando compara as outras

biomassas. Porém, esta não compromete significativamente o PCS, uma vez que o valor encontrado para o caroço de açaí demonstra alto potencial bioenergético.

**Tabela 5 - Resultado das razões para as biomassas da Tabela 4**

<b>BIOMASSA</b>	<b>AUTOR</b>	<b>O/C</b>	<b>H/C</b>
Caroço de Açaí	Este trabalho	0,724	1,303
Semente de Açaí	Alves et. al., 2020	0,702	1,491
Bagaço de Malte	Silva, 2019	0,579	1,849
Bagaço de Cana	Grotto <i>et al.</i> , 2021	0,805	1,888
Casca de Arroz	Fleig, 2020	0,780	1,734
Casca de Cacau	Alves <i>et al.</i> , 2020	0,777	1,719
Casca de Pinhão	Alves <i>et al.</i> , 2019	0,807	1,461
Resíduos da colheita do milho	Idelbrando, 2021	0,681	1,457
<b>MÉDIA</b>		0,732	1,613

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

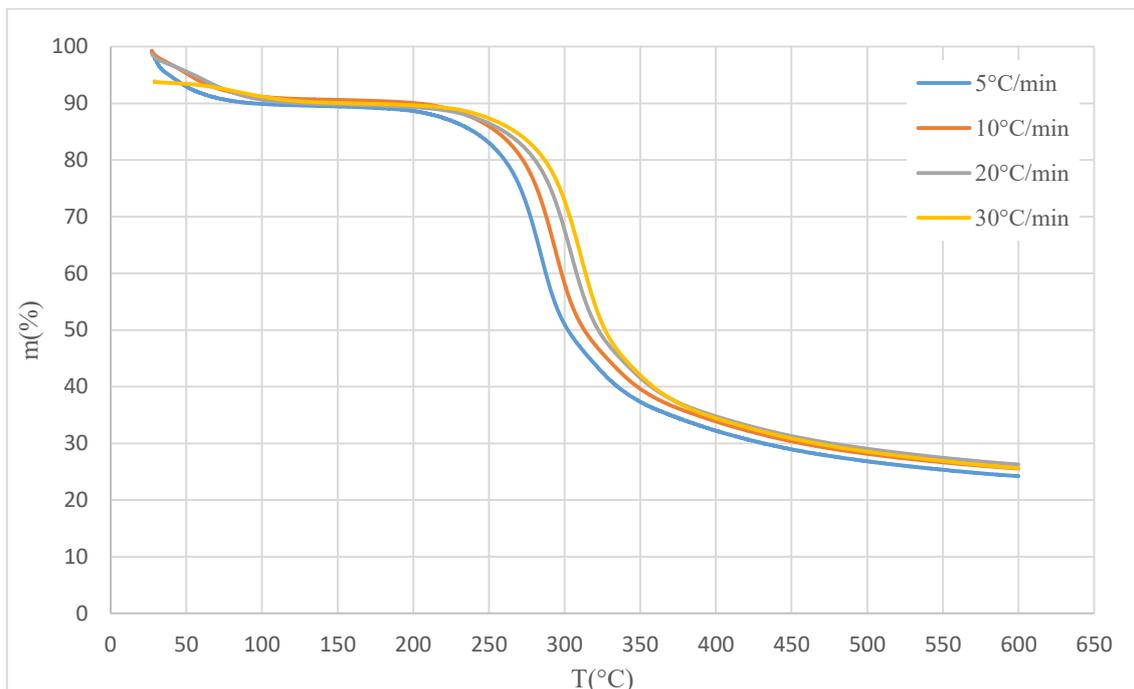
## 5.5 Análise termogravimétrica

### 5.5.1 Pirólise do caroço de açaí puro

O resultado da análise termogravimétrica para a biomassa de caroço de açaí puro é mostrado na Figura 5, onde são apresentadas as curvas da perda de massa da amostra ao longo da temperatura, para as 4 razões de aquecimento. A Figura 6 apresenta a derivada das curvas de TG. Através das curvas de DTG torna-se possível observar mais claramente o comportamento da pirólise do CA, e, assim, presumir quais faixas de temperatura correspondem a perda de massa de cada componente da biomassa.

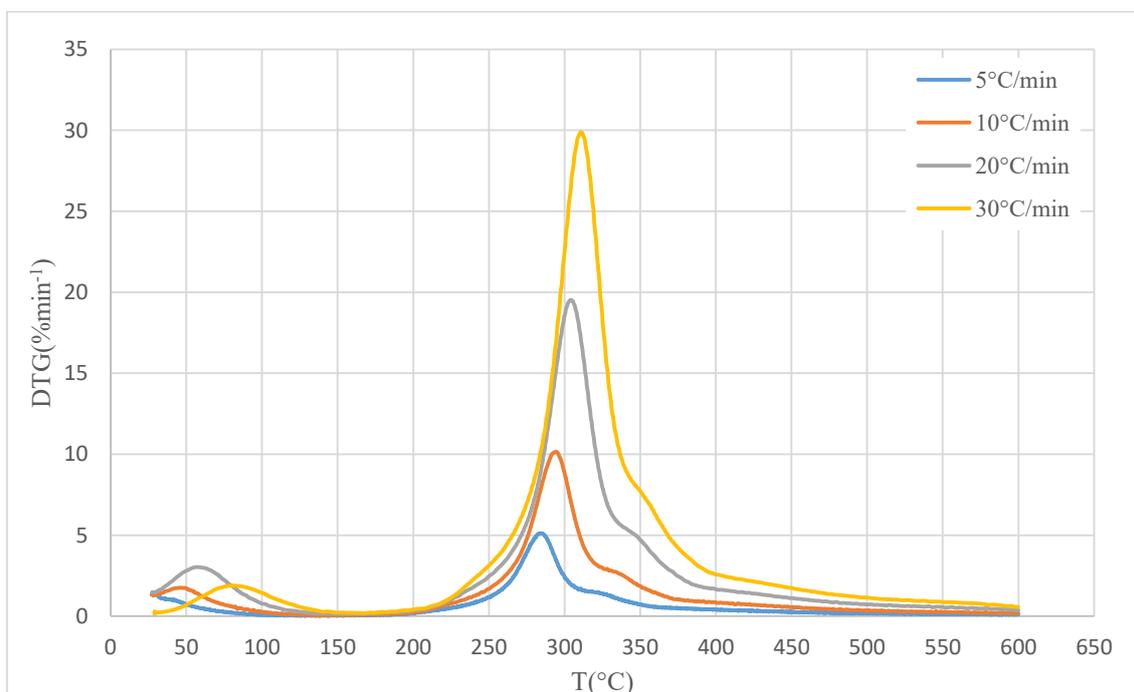
Ao avaliar o efeito das diferentes taxas de aquecimento nas curvas termogravimétrica e derivada, um mesmo comportamento é observado. Para ambas, as curvas se deslocam para a direita (avanço) com o aumento da taxa. Este comportamento é explicado da seguinte maneira: para menores taxas, o aquecimento é mais lento, o que consequentemente favorece a difusão de calor através das partículas, provocando um aquecimento mais eficiente e assim um craqueamento maior da matéria em menores temperaturas (MANI *et. al.*, 2010).

**Figura 5- Curva de TG para o caroço de açaí puro**



Fonte: Autoria Própria (2022)

**Figura 6– Curva de DTG para o caroço de açaí puro**



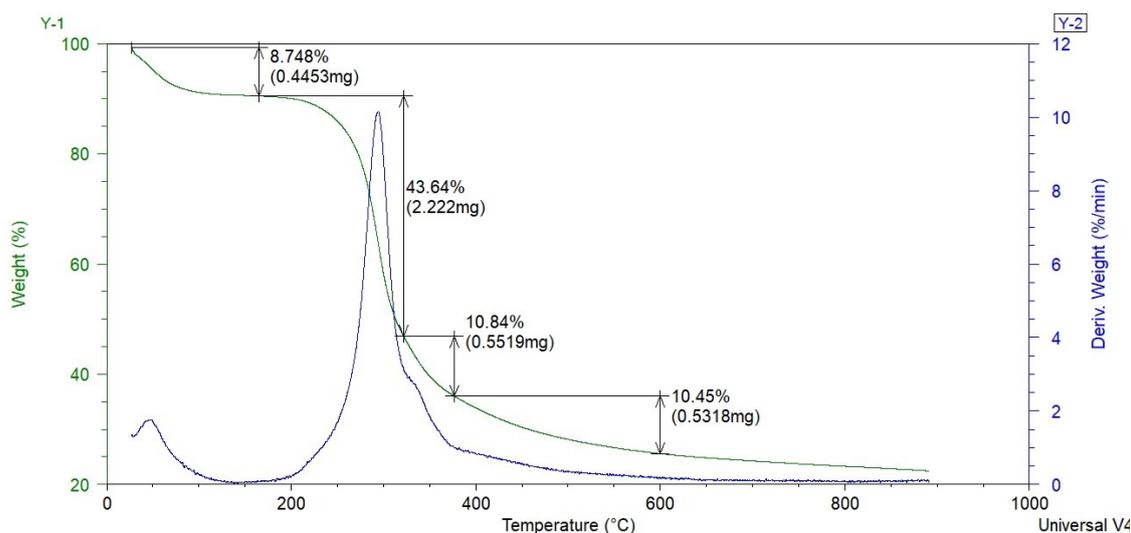
Fonte: Autoria Própria (2022)

Nas Figuras 5 e 6 observam-se duas principais regiões de perda de massa. A primeira região corresponde à perda de umidade (até 165 °C), a qual é comumente observada para o processo de pirólise de biomassas, e que se justifica pela característica

higroscópica deste material. A outra região é aquela que corresponde propriamente à pirólise (até 600 °C), onde ocorre a quebra de ligações na estrutura lignocelulósica da biomassa de CA (ALVES *et. al.*, 2020). A partir de 600 °C, até o limite de temperatura de 900 °C, não foram observadas mudanças significativas em relação à massa da amostra, desta forma, optou-se por apresentar os gráficos com os dados até 600 °C.

A Figura 7 demonstra o cálculo da perda de massa percentual em relação a cada estágio observado dos dados de DTG, para a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, ao longo de toda faixa de temperatura estudada. Este cálculo foi realizado por meio do *software* TA Instruments utilizado na análise termogravimétrica, e a figura é uma captura de tela da interface deste. Para as demais taxas de aquecimento o cálculo é feito de forma análoga e os resultados podem ser observados na Tabela 6.

**Figura 7– Perda de massa da biomassa de caroço de açaí para taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

É possível perceber semelhança entre a curva DTG obtida para a biomassa de CA neste trabalho e a elaborada por Alves *et. al.* (2020) para a biomassa de semente de açaí (SA), apresentada na seção 3.5.1. Assim como para a SA, nas curvas do CA existe a presença de um pico menor de perda de massa desde a temperatura ambiente até próximo de 165 °C, referente a liberação de água. Na sequência, existe a presença de um pico maior que se estende até aproximadamente 350 °C, o qual é relacionado majoritariamente à perda de massa de hemicelulose. Na sequência, ocorre um ombro até 400 °C, correspondente a perda de massa de celulose. E este, por fim, tem uma cauda que se estende até a temperatura final do processo de pirólise, onde ocorre a liberação da lignina,

que apresenta lenta degradação durante toda a faixa de temperatura do processo (ALVES *et al.*, 2020).

Silva (2017) ao analisar os picos de perda de massa do bagaço de cana-de-açúcar (BC), relatou um comportamento semelhante ao do CA para a região de desprendimento de água, até 150 °C, se diferenciando a partir desta temperatura (processo de perda de massa de voláteis). Enquanto que para o CA se observa um ombro (350-400 °C) subsequente ao pico de perda de hemicelulose, para o BC são observados dois ombros (150-250 °C e 250-300 °C) que antecedem o pico, e uma calda (380 °C) após o pico. O autor relaciona os dois ombros e a calda, respectivamente, com o início da perda de massa de lignina e extratos orgânicos, a perda de massa de hemicelulose e a perda de massa da maior parcela de lignina. O pico de decomposição térmica que corresponde a maior porcentagem de perda de massa (35,49%) para o BC está localizado entre 300-380 °C, sendo esta uma pequena faixa de temperatura quando comparada com o pico para o CA, que perde cerca de 43,64% de massa neste pico.

Ao observar os resultados da Tabela 6 é possível perceber a tendência de avanço das curvas comentada anteriormente. A medida que a razão de aquecimento aumenta, há um avanço das faixas de temperatura, e também da temperatura máxima do pico.

**Tabela 6 - Perda de massa relativa a cada faixa de temperatura para cada razão de aquecimento**

5 °C/min				10 °C/min			
Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m	Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m
29	153,5	0,4431	8,533	27,07	164,98	0,4453	8,748
153,5	308,5	2,174	41,87	164,98	321,81	2,222	43,64
308,5	364,3	0,6222	11,98	321,81	376,64	0,5519	10,84
364,3	600	0,5897	11,36	376,64	600	0,5318	10,45
<b>Total (%)</b>		73,743		<b>Total (%)</b>		73,678	
<b>T máxima (°C)</b>		283,06		<b>T máxima (°C)</b>		294,4	
20 °C/min				30 °C/min			
Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m	Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m
27,8	165,6	0,4511	8,803	28,8	169,62	0,2009	3,889
165,6	333,16	2,235	43,61	169,62	348,28	2,45	47,44
333,16	388,9	0,5292	10,33	348,28	399,33	0,4131	8,001
388,9	600	0,4848	9,46	399,33	600	0,4561	8,832
<b>Total (%)</b>		72,203		<b>Total (%)</b>		68,162	
<b>T máxima (°C)</b>		303,85		<b>T máxima (°C)</b>		309,52	

Fonte: Autoria Própria (2022)

O valor total para a perda de massa ao longo do intervalo de temperatura é semelhante para todas as razões de aquecimento. O valor obtido para a razão de

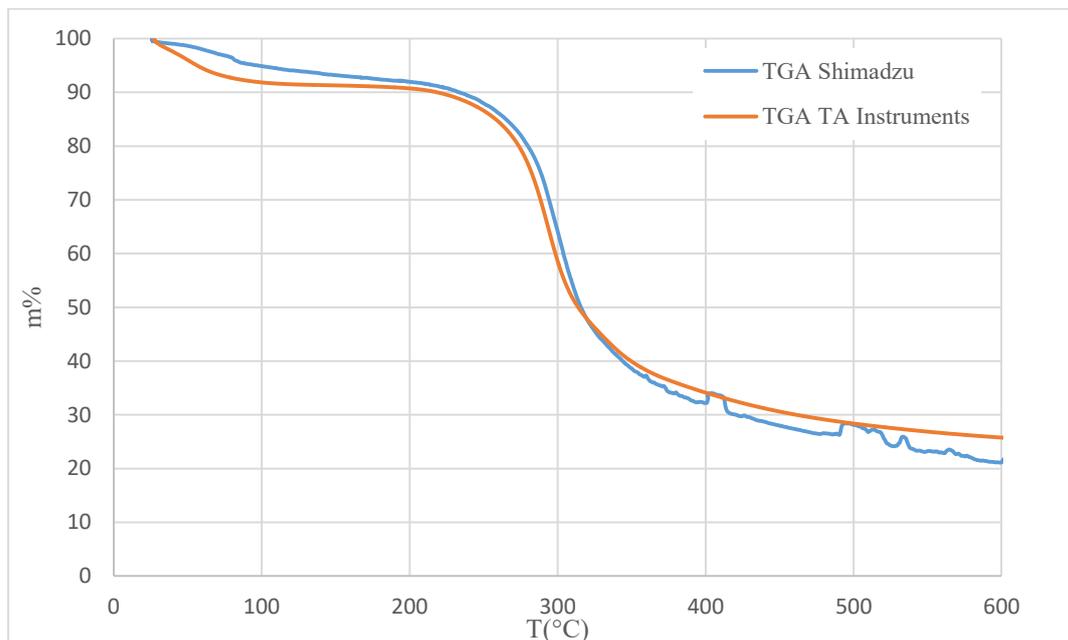
$30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  é o valor que mais se distancia dos demais, e este comportamento se explica através do efeito observado para aquecimentos mais rápidos, onde a resistência a transferência de calor nas partículas da biomassa é maior do que quando o aquecimento ocorre de forma mais lenta, observando assim uma menor perda de massa ao longo do processo (MANI *et al.*, 2010). Este efeito ainda é evidenciado quando se observa a porcentagem de perda de massa do pico de umidade para esta razão, que se apresenta consideravelmente menor que para as demais razões.

A partir desta análise também é possível avaliar a composição da biomassa de CA através dos picos equivalentes a seus principais componentes. Desta forma, o pico com a maior perda de massa (41-47%) para todas as razões de aquecimento corresponde a hemicelulose, sendo este o componente em maior abundância na biomassa, seguido da celulose e lignina, respectivamente.

#### 5.5.2 Comparação entre os dados dos TGAs utilizados

A fim de comparar os resultados dos equipamentos utilizados nos diferentes conjuntos de análises termogravimétricas, a Figura 8 faz um paralelo para a amostra de CA puro analisada nas mesmas condições de fluxo de  $\text{N}_2$  e taxa de aquecimento, para o TGA da marca TA Instruments e para o TGA da marca Shimadzu. É possível observar a semelhança entre as curvas de TG geradas para o CA puro, ou seja, ambos os equipamentos apresentam uma perda de massa similar até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (respectivamente de 73,68% e 77,86%), em estágios análogos. A menor perda de massa para o TGA da TA Instruments está provavelmente relacionada com a maior massa inicial utilizada no ensaio (de 5 mg). Ao passo que maiores massas influenciam mais na resistência a transferência de massa e calor no leito de partículas (SILVA, 2019), este comportamento é esperado. Neste caso, a pirólise completa acaba sendo afetada pela camada de carbono fixo e cinzas formada durante o processo.

A secagem da amostra (até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se difere para os equipamentos, consequência de uma maior manipulação da amostra até o local de destino da análise. Através da comparação entre os TGAs utilizados, pode-se dizer que o comportamento térmico da amostra de CA se preserva em ambos, tornando assim válida a comparação entre as análises realizadas nos dois equipamentos.

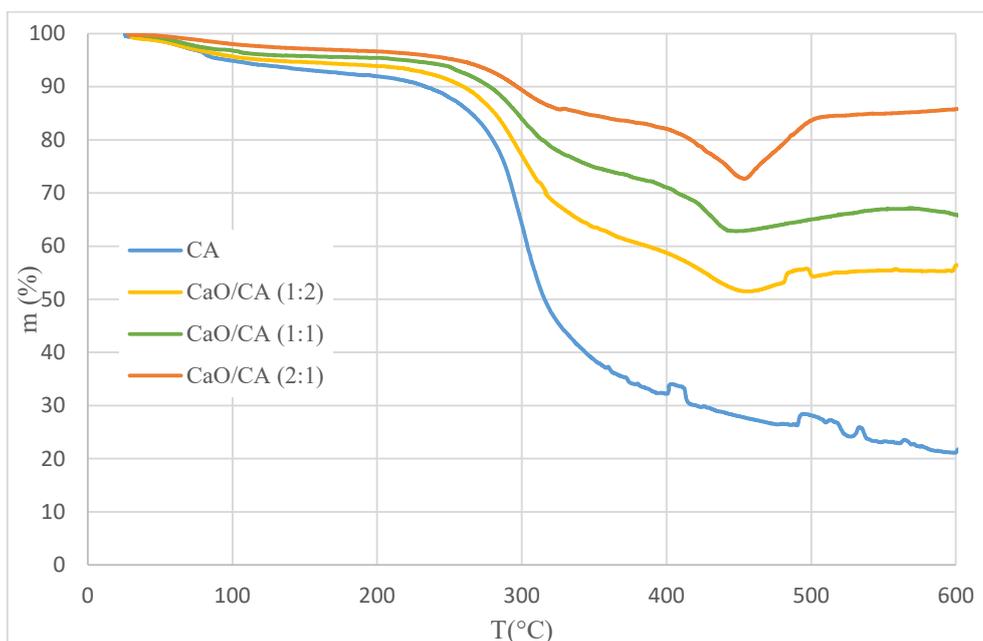
**Figura 8 – Curva de TG para CA puro para ambos os TGA utilizados**

Fonte: Autoria Própria (2022)

### 5.5.3 Efeito da adição do óxido de cálcio na pirólise do caroço de açaí

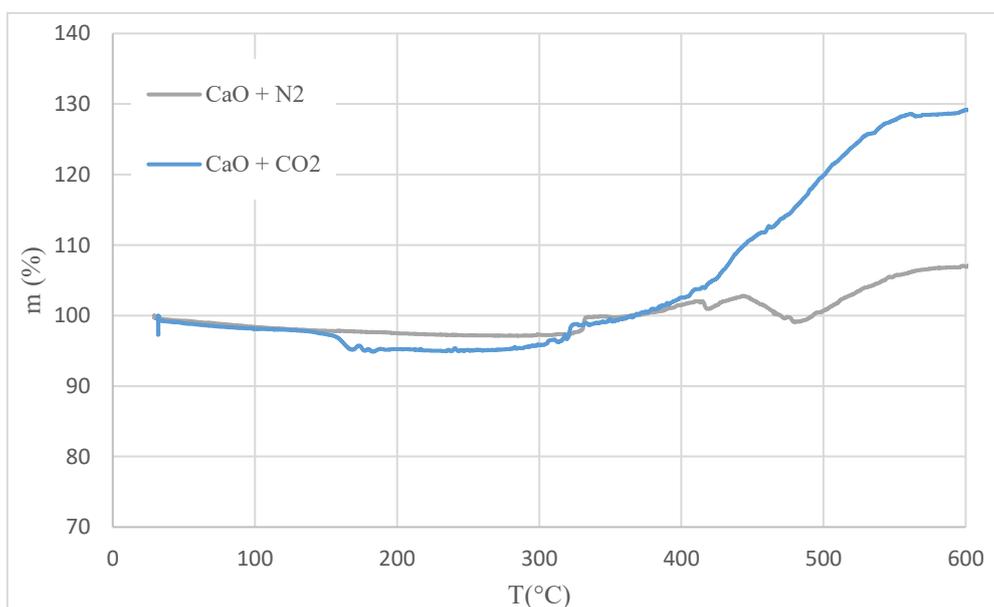
O resultado da análise termogravimétrica (TG) do CA puro (3 mg) e das misturas de CA e CaO (nas razões de  $\text{CaO/CA} = \frac{1}{2}$ ,  $\text{CaO/CA} = 1$  e  $\text{CaO/CA} = 2$ ), é apresentado na Figura 9, para uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$  puro. Na sequência, na Figura 10, são mostrados os resultados da análise termogravimétrica para o CaO puro em atmosfera de  $\text{N}_2$  e em atmosfera de  $\text{CO}_2$ , a fim de efetuar uma análise qualitativa dos fenômenos associados ao processo.

**Figura 9 – Curvas de TG para as misturas de CA e CaO a 10 °C min<sup>-1</sup>**



Fonte: Autoria Própria (2022)

**Figura 10 – Curvas de TG para o CaO em diferentes atmosferas a 10 °C min<sup>-1</sup>**



Fonte: Autoria Própria (2022)

As curvas apresentadas na Figura 9 indicam um comportamento semelhante entre a biomassa de CA puro e as misturas com o catalisador CaO, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 400 °C. Após essa temperatura, a amostra pura continua perdendo massa até a temperatura final de pirólise, de aproximadamente 600 °C. No entanto, as misturas apresentam uma perda de massa seguida por um ganho considerável após 450 °C.

Verifica-se na Figura 9 que a inclinação da curva de TG muda a partir de 400 °C para as misturas, comportamento que se estende até aproximadamente 450 °C. Nesta faixa é observada uma perda de massa característica do processo de perda de umidade do CaO (FERREIRA, 2014; SILVA, 2018). De acordo com a literatura, por ter características higroscópicas e reativas, o CaO se encontra na forma de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) em temperatura ambiente, e ao alcançar temperaturas próximas de 400 °C tende a perder  $\text{H}_2\text{O}$ . Ferreira (2014), estudou a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar (BG) com adição de CaO, e mostrou que, na faixa de temperatura de 400-450 °C, é observada esta perda de massa, relacionada com a degradação do catalisador. O mesmo é pontuado por Silva (2018), ao estudar a captura de gases de combustão com o CaO, onde a faixa de temperatura de degradação é semelhante (397–497 °C).

Conforme já descrito, para as três misturas é possível observar uma tendência de ganho de massa a partir de 450 °C, onde a concavidade das curvas de TG muda. Este ganho pode ser atrelado ao contato íntimo entre a biomassa e o CaO, onde o óxido captura o  $\text{CO}_2$ , liberado pela biomassa, através da reação de carbonatação, assumindo a forma de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Este mecanismo fica evidenciado na curva de CaO em atmosfera de  $\text{CO}_2$ , dado na Figura 10.

Darren *et al.* (2018) observou um indicativo deste comportamento, notando uma diminuição do teor de  $\text{CO}_2$  liberado no produto gasoso da pirólise catalítica de casca de arroz com calcário e com casca de ovo, e relacionou com o efeito do CaO presente nos catalisadores. Ferreira (2014) também observou uma diminuição das bandas de  $\text{CO}_2$  no espectro em 3D dos produtos gasosos da mistura BG-CaO a partir da temperatura de 331°C.

Além disso, Silva (2018) ainda relata que o  $\text{CaCO}_3$  libera  $\text{CO}_2$  em temperaturas elevadas, ou seja, sofre o processo de descarbonatação. Desta forma, caso a análise de TG das misturas de CA e CaO fosse conduzida até 900°C no TGA, provavelmente se observaria um pico de perda de massa da amostra referente a liberação de  $\text{CO}_2$  do  $\text{CaCO}_3$  a partir de 600°C.

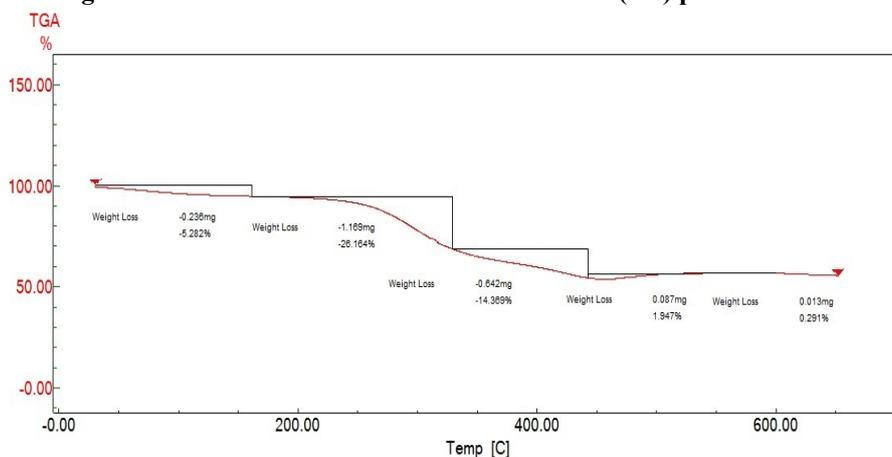
A curva de TG do CaO puro em atmosfera de  $\text{N}_2$ , mostrada na Figura 10, condiz com o comportamento exposto anteriormente, seguindo a linha de raciocínio onde este perde umidade em uma primeira etapa, e na sequência ganha uma quantidade de massa relacionada com a captura de  $\text{CO}_2$  (que pode estar presente na atmosfera interna do equipamento por contaminação) justamente pela faixa de temperatura em que se observa o comportamento (a partir de 500 °C). A temperatura de carbonatação do CaO é

comumente de 600 – 700 °C, onde este tem capacidade de captura de CO<sub>2</sub> de até 79% (DOMENICO, 2013). No entanto, a faixa de carbonatação depende da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Neste trabalho, a reação de carbonatação parece ter iniciado em temperaturas menores das encontradas na literatura. Sendo assim, acredita-se que mesmo estando em contato com pequenas quantidades do gás, o efeito de ganho de massa ainda é observado na curva de TG pela alta capacidade de captura do CaO.

Além disso, ainda pode-se dizer que a perda de massa do processo de decomposição do CaO utilizando N<sub>2</sub> é pouco expressiva (até 7,342%), não afetando a perda de massa no processo de pirólise da biomassa de caroço de açaí.

A Figura 11 mostra o cálculo da perda de massa percentual em relação a cada estágio observado dos dados de TG, para a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, até 600 °C. Este cálculo foi realizado por meio do *software* TA 60 utilizado na análise de TGA da Shimadzu, e a figura é uma captura de tela da interface deste. Para as demais misturas, o cálculo é feito de forma análoga e os resultados podem ser observados na Tabela 7.

**Figura 11 – Perda de massa da mistura CaO/CA (1:2) para 10 °C min<sup>-1</sup>**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Tabela 7 - Perda de massa relativa a cada faixa de temperatura para cada mistura

CA				CaO / CA (1:2)			
Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m	Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m
26,56	170,28	0,21	7,162	29,89	161,43	0,236	5,282
170,28	330,97	1,381	46,877	161,43	329,72	1,169	26,164
330,97	431,1	0,451	15,309	329,72	443,78	0,642	14,369
431,1	600	0,249	8,452	443,78	523,79	-0,087	-1,947
-	-	-	-	523,79	600	-0,013	-0,291
-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total (%)</b>			77,8	<b>Total (%)</b>			43,577
CaO / CA (1:1)				CaO / CA (2:1)			
Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m	Ti(°C)	Tf(°C)	m(mg)	%m
32,86	171,15	0,267	4,267	29,12	171,06	0,267	2,836
171,15	332,16	1,116	17,833	171,06	305,37	0,768	8,156
332,16	447,74	0,817	13,055	305,37	349,81	0,376	3,993
447,74	556,39	-0,175	-2,796	349,81	452,29	0,87	9,24
556,39	600	0,08	1,278	452,29	529,89	-0,868	-9,218
-	-	-	-	529,89	600	-0,102	-1,083
<b>Total (%)</b>			33,637	<b>Total (%)</b>			13,924

Fonte: Autoria Própria (2022)

O comportamento das curvas na Figura 9 (exposta anteriormente) indica uma forte relação entre a perda de massa do processo e a presença do CaO, uma vez que a medida que a proporção CaO/biomassa aumenta, a perda de massa diminui. Este efeito pode estar relacionado com a resistência à difusão de calor e massa no leito de partículas da amostra, onde maiores quantidades de catalisador resultam em maiores leitões. Este efeito ainda é evidenciado ao contabilizar a perda de massa total da pirólise para cada amostra (Tabela 7). Para a menor quantidade de CaO utilizada neste trabalho, já se observa uma diferença de aproximadamente 34% em perda de massa em relação a biomassa pura.

Darren et. al. (2018) utilizando misturas com 10% (massa) de catalisadores contendo CaO, observou perda de massa igual ou maior, dependendo do estágio avaliado, em relação a biomassa de casca de arroz pura. Desta forma, neste trabalho, pode-se dizer que o efeito catalítico do CaO foi mascarado pelos efeitos de captura de CO<sub>2</sub> e de resistência a difusão de massa e calor, e assim para observar o efeito na cinética da reação é necessário avaliar quantidades muito inferiores de CaO na mistura.

Além disso, de acordo com a Tabela 7, também pode ser observada uma mudança do mecanismo das reações que ocorrem na presença de CaO ao avaliar a quantidade de estágios existentes durante a decomposição da mistura e da biomassa.

Enquanto que para CA puro são observados 4 estágios, para as duas primeiras misturas (1:2 e 1:1) se observam 5 e para a última mistura (2:1) se observam 6.

## 5.6 Cinética

A análise cinética foi desenvolvida a fim de definir o parâmetro cinético  $E_a$ , fundamental para a determinação da energia necessária ao processo e o projeto do equipamento. O ajuste linear dos métodos de FWO e KAS para o CA puro é apresentado em forma de gráfico nas Figuras 12 e 13. Os valores calculados de  $E_a$  para cada uma das conversões podem ser observados na Tabela 8.

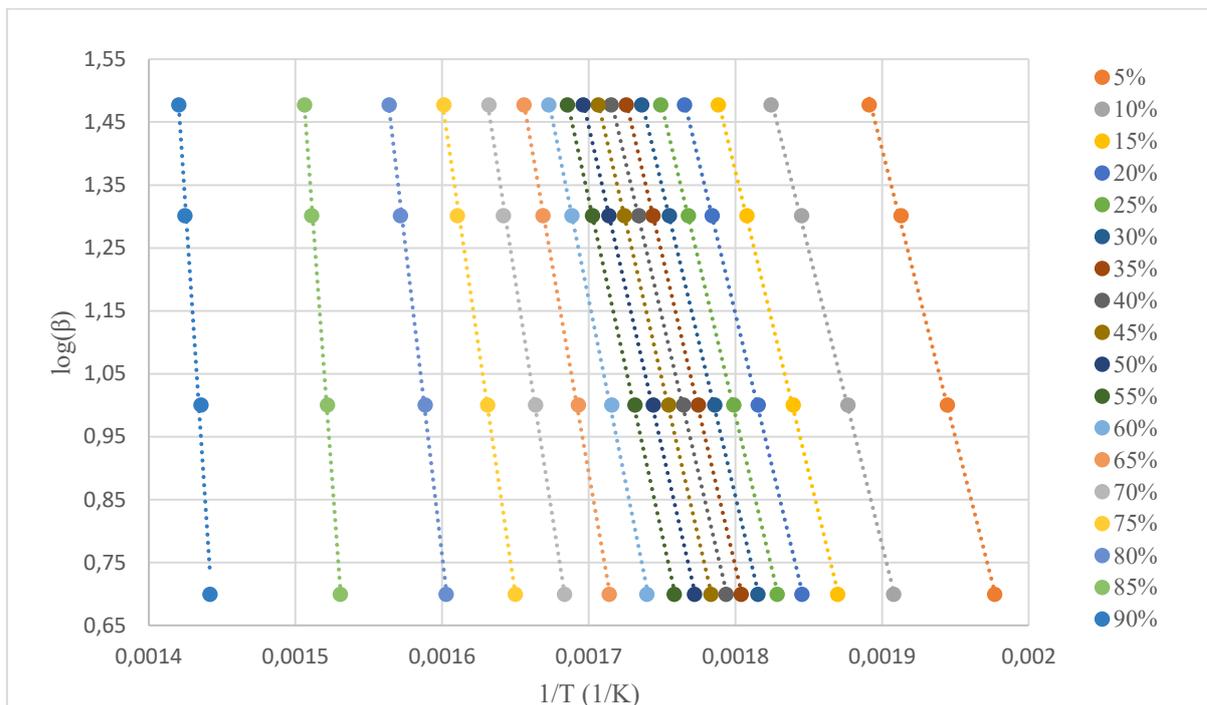
O comportamento das linhas de tendência observados nas Figuras 12 e 13 indica que os dois métodos se ajustam bem aos dados experimentais ao longo da ampla faixa de conversão (5-90%), o que é ressaltado ao observar os valores de  $R^2$  obtidos para os ajustes na Tabela 8.

Também, é possível observar uma tendência de aproximação das linhas de ajuste a medida que se aumenta a conversão, evidente entre 10 e 75%. Este comportamento, já relatado na literatura, se explica pela variação de velocidade de decomposição da biomassa ao longo do aquecimento no equipamento. Em temperaturas mais baixas se observa uma lenta degradação da biomassa, enquanto que para temperaturas mais elevadas a conversão em voláteis acontece mais rapidamente, em uma menor faixa de temperatura (SILVA, 2017).

Ao analisar a mudança de angulação das linhas dos ajustes pode-se dizer que existem diversos mecanismos de reação ocorrendo no processo de degradação. O paralelismo observado principalmente entre as conversões 15 a 55% indica que nesta faixa o mecanismo de reação é o mesmo, ou ainda podem ser mecanismos múltiplos unificados (LIMA *et. al.*, 2019; YAO *et. al.*, 2018), e se difere dos mecanismos observados antes de 15% e posteriores a 55%.

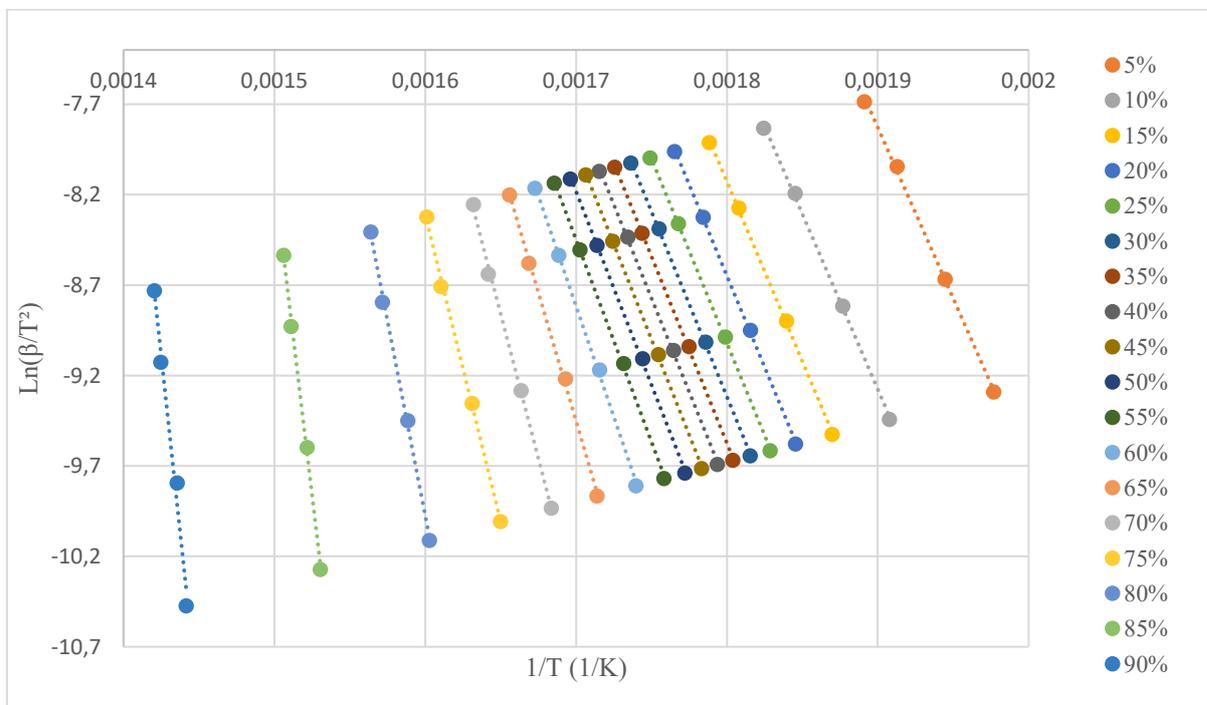
A respeito dos métodos isoconversionais utilizados, é possível afirmar que o método de FWO apresenta melhor adaptação, já que os valores de  $R^2$  são sutilmente maiores que os encontrados para o método de KAS na maior parte dos valores de conversão. Através da Tabela 8 ainda é possível perceber a semelhança dos valores obtidos para a  $E_a$  média usando os métodos de FWO e KAS sendo de 242,41 kJ mol<sup>-1</sup> e 247,12 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 12 – Ajuste linear do método de FWO para o CA puro



Fonte: Autoria Própria (2022)

Figura 13 – Ajuste linear do método de KAS para o CA puro



Fonte: Autoria Própria (2022)

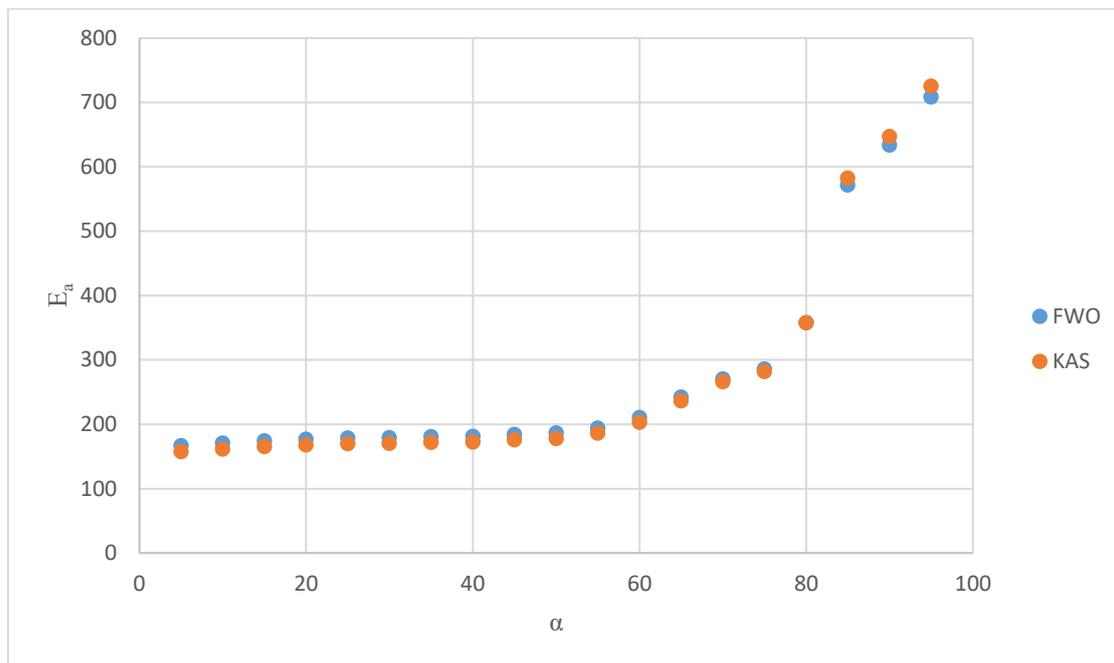
**Tabela 8 - Resultados para  $E_a$  do CA puro para cada conversão ( $\alpha$ ) e seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ )**

FWO			KAS		
$\alpha$	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
5	0,9996	166,80	5	0,9995	157,18
10	0,9998	170,47	10	0,9997	161,09
15	1	174,23	15	0,9999	165,05
20	1	176,75	20	1	167,70
25	1	178,46	25	0,9999	169,49
30	1	179,10	30	0,9999	170,15
35	1	180,62	35	0,9999	171,74
40	0,9999	181,13	40	0,9998	172,27
45	1	184,23	45	1	175,53
50	0,9999	186,40	50	0,9998	177,79
55	0,9999	194,13	55	0,9998	185,92
60	0,9995	210,57	60	0,9994	203,19
65	0,9994	241,97	65	0,9993	236,18
70	0,9982	270,36	70	0,998	265,97
75	0,9984	285,54	75	0,9982	281,87
80	0,9982	357,86	80	0,998	357,83
85	0,9979	571,38	85	0,9978	582,15
90	0,9858	633,43	90	0,9849	647,03
<b>MÉDIA (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>		<b>242,41</b>	<b>MÉDIA (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>		<b>247,12</b>

Fonte: Autoria Própria (2022)

A Figura 14 relaciona os valores obtidos de  $E_a$  em função da conversão para os dois métodos utilizados, e evidencia a proximidade dos resultados para FWO e KAS. Através desta figura nota-se que, a medida que a conversão aumenta, a energia de ativação também aumenta, tendo um salto grande a partir de 75%. Esse aumento da  $E_a$  é comum para o processo de degradação térmica de biomassas, uma vez que existem componentes que se degradam com maior dificuldade, como é o caso da celulose e da lignina, necessitando de maior quantidade de energia para serem liberados. Consequentemente, temperaturas mais elevadas são alcançadas, onde uma conversão mais alta é atingida (SILVA, 2017).

**Figura 14 – Relação entre a energia de ativação calculada para cada método e a conversão**



Fonte: Autoria Própria (2022)

A fim de comparação, a  $E_a$  da pirólise do caroço de açaí pode ser avaliada na faixa de conversão de 5 a 80%, onde para o método de FWO variou na faixa de 166,80 – 357,86 kJ mol<sup>-1</sup> e para KAS de 157,18 – 357,83 kJ mol<sup>-1</sup>. Santos (2022) ao avaliar a  $E_a$  da pirólise de CA através dos métodos isoconversionais, obteve os valores de 159,12 kJ mol<sup>-1</sup> e 157,62 kJ mol<sup>-1</sup>, similares aos encontrados neste trabalho. Vale ressaltar que os valores obtidos podem variar para a mesma biomassa levando em consideração a preparação da mesma, as faixas de temperatura e conversão adotadas e os parâmetros experimentais definidos.

A  $E_a$  para o CA obtida neste trabalho é similar aos valores encontrados na literatura (157,62 – 210,35 kJ mol<sup>-1</sup>), apresentados na Tabela 9. Quando se compara a  $E_a$  do CA com a  $E_a$  da pirólise do bagaço de cana (aproximadamente 159 kJ mol<sup>-1</sup>) obtido por Silva (2017), pode-se dizer que, apesar da energia mínima necessária para o CA ser maior, este processo apresenta rentabilidade, já que não foge ao valor da biomassa mais utilizada no Brasil em processos de termoconversão.

**Tabela 9 - Resultado da avaliação do parâmetro cinético  $E_a$  de biomassas**

<b>BIOMASSA</b>	<b>AUTOR</b>	<b>MÉTODO</b>	<b><math>E_a</math>( kJ/mol)</b>
		FWO	242,41
Caroço de Açai	Este trabalho	KAS	247,12
		FWO	159,12
Caroço de Açai	Santos, 2022	KAS	157,62
		FWO	166,85
Resíduo de Vinagre de Maçã	Rocha, 2021	KAS	165,95
		FWO	177,7
Casca de Arroz	Darren <i>et. al.</i> , 2018	KAS	-
		FWO	209,73
Bagaço de Uva Graspera	Fernandes, 2021	KAS	210,35
		FWO	159,63
Bagaço de Cana-de-Açúcar	Silva, 2017	KAS	158,22
		FWO	202,3
Resíduos do Milho	Idelbrando, 2021	KAS	201,79
		FWO	211,3
Bagaço de Malte	Marchese, 2019	KAS	212,12

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

## 6 CONCLUSÃO

O potencial bioenergético da biomassa de caroço de açaí foi avaliado por aspectos estruturais, a partir das análises de caracterização, e por aspectos cinéticos e comportamentais da pirólise. O desempenho do óxido de cálcio como catalisador na pirólise do caroço de açaí foi avaliado a partir da comparação do comportamento de decomposição térmica da amostra em mistura.

A análise imediata demonstra que a biomassa possui valores de %MV (~ 72,8%) e %CF (~ 25,2%) satisfatórios, quando comparados com os valores obtidos para biomassas lignocelulósicas na literatura, além de baixo teor de cinzas. A análise elementar indica uma composição interessante para geração de biocombustível de alta qualidade, o qual se confirma ao fazer um paralelo com o valor de PCS encontrado (~ 17,4 MJ kg<sup>-1</sup>).

O comportamento de degradação térmica do caroço de açaí puro indica que os mecanismos de reação de perda de massa são relativamente simples, já que se observa um único pico, com temperatura máxima de pico em torno de 297 °C, acompanhado de um ombro e de uma cauda.

A  $E_a$  de ativação foi calculada em uma ampla faixa de conversão (5 – 90%), pois os métodos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Os valores médios obtidos para  $E_a$  através do método de FWO e KAS foram de 242,41 kJ mol<sup>-1</sup> e de 247,12 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando comparados com os parâmetros obtidos por Santos (2022), para uma biomassa similar, se observam valores distintos, fato que pode ser atribuído à composição e ao tratamento da biomassa, e, principalmente, a faixa de conversão adotada para o cálculo dos parâmetros; isso levando em consideração que os parâmetros experimentais adotados (tamanho de partícula, fluxo de gás, massa de amostra e razão de aquecimento) foram adequados para avaliação da cinética reacional intrínseca. Os valores de  $E_a$  para o caroço de açaí obtidos neste trabalho são superiores aqueles encontrados para as biomassas utilizadas na pirólise na literatura, porém não se distanciam excessivamente da faixa encontrada.

Para os ensaios de pirólise na presença de óxido de cálcio, foi possível identificar o mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> através da comparação qualitativa entre as curvas de TG das misturas e do CaO puro. Este efeito foi associado neste trabalho ao ganho de massa da amostra observado a partir de 450 °C, reafirmado pelo relato da diminuição na quantidade de CO<sub>2</sub> no gás de síntese da pirólise, observada por alguns autores, para faixas de temperatura similares.

A presença de CaO nas misturas impactou expressivamente na degradação da amostra, uma vez que as proporções CaO/CA adotadas neste trabalho, ocasionaram uma diminuição na perda de massa (~34 e 64%) em relação a biomassa pura. Acredita-se que a grande quantidade de CaO presente no leito de partículas implicou em um maior efeito de resistência a transferência de massa e calor durante a pirólise, e, ainda, pode ser responsável por mascarar o efeito catalítico do CaO na cinética da pirólise. Desta forma, para que fosse possível identificar um efeito catalítico associado à presença deste óxido, se faz necessário o uso de quantidades inferiores de CaO na mistura ( $\leq 10\%$  em massa), o que fica como sugestão para trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. L. Caracterização de biomassas amazônicas para uso energético. 2022. 69 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química): Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2022.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Research Report of Chiba Institute of Technology*, v. 16, p. 22-31, 1971.
- ALVARENGA, L. M. Pirólise de resíduo de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética. 2013. 109 f. Dissertação: (Mestrado em Engenharia, tecnologia e gestão): Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.
- ALVES, J. L. F. *et al.* Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. *Bioenergy Research*, v. 12, n. 1, p. 168–183, 2019.
- ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G. D.; DOMENICO, M. D.; *et al.* Exploring Açai Seed (*Euterpe oleracea*) Pyrolysis Using Multi-component Kinetics and Thermodynamics Assessment Towards Its Bioenergy Potential. *Bioenergy Research*. v. 14, October 2020, p. 209–225, 2020.
- ASTM (2018) E698-18: Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method. In: *Annual Book of ASTM Standards*. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2018, p. 1–9.
- ASTM (2019) E873-82: standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels. In: *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken, pp 1–2
- BALASUNDRAM, V. *et al.* Thermogravimetric catalytic pyrolysis and kinetic studies of coconut copra and rice husk for possible maximum production of pyrolysis oil. *Journal of Cleaner Production*. v. 167, p. 218-228, 2017.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for thermos-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy conversion and Management*. n. 50. September 2009, p. 3147–3157, 2009.
- BATISTA JÚNIOR, R. Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo. 2017. 100 f. Dissertação: (Mestrado em Química): Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.
- BELLOTE, A. F. J. *et al.* Biomassa e sua participação na matriz energética brasileira. *Energia Limpa e acessível: contribuições da EMBRAPA*. cap. 3, p. 23, 2018.
- BIAGINI, E.; FANTEL, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. *Thermochimica Acta*. v. 472, March 2008, p. 55-63, 2008.

CEN/TS 14774-1:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method (English Version). August, 2004.

CEN/TS 14775:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of ash content (English Version). August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version). December 2005.

CHEN, Y. *et al.* Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide. **Bioresource Technology**. v. 233. p. 15-20. 2017.

CONAB. Açaí - Análise mensal - junho/2020. Companhia nacional de Abastecimento, p. 1-7, 2020.

Conheça a Agenda 2030, 2019. 1 video (2,38 min). Publicado pelo canal do Conselho Nacional de Justiça. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=oS4LkYf-yvE>. Acesso em 2 dez 2021.

CORRÊA, F. D. S. *et al.* Purificação do Bio-Óleo produzido via pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe Oleracea*, Mart). **Brazilian Journal of Development**. v. 7, n. 2, p. 18260-18277, feb. 2021.

COUTINHO, B. A. Aspectos fundamentais da pirólise da casca de cacau: análise da cinética do processo e dos efeitos de condições operacionais sobre os produtos. 2018. 81 f. Dissertação: (Mestrado em Engenharia, tecnologia e gestão): Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

DHYANI, V.; BHASKAR, T.; A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**. v. 129, April 2017, p. 698-716, 2017.

DOMENICO, M. D. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. 2013. 198 f. Tese: (Doutorado em Engenharia Química): Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

EPE. Balanço Energético Nacional 2021: BEN 2021 completo, ano base 2020. Empresa de Pesquisa Energética, p. 16-20, 2021.

EPE. Balanço Energético Nacional 2022: BEN 2022 completo, ano base 2021. Empresa de Pesquisa Energética, p. 10-13, 2022.

FERNANDES, F. S. Caracterização e estudo cinético da pirólise de subprodutos da indústria vitivinícola visando seu aproveitamento energético. 2021, 61 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química): Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

FERREIRA, N. D. L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. 2014. 121 f. Dissertação: (Mestrado em Química – Físico-Química): Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FERREIRA, N. L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. 2014. 121 f. Dissertação: (Mestrado em Química): Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FLEIG, O. P. Estudo da torrefação contínua de casca de arroz como pré-tratamento para pirólise rápida. 2020, 67 f. Dissertação: (Mestrado em Engenharia Química): Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

FLYNN, J. H.; Wall, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 70A, v. 6, p. 487-523, 1966.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção agrícola Municipal 2020. Rio de Janeiro, v. 47, p.1-8, 2020.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2020. Rio de Janeiro, v. 35, p. 1-8, 2020.

GAMBETTA. R.; LEITÃO, R. C.; OTENIO, M. H.; KUNZ, A. Compromissos nacionalmente assumidos e a participação da Embrapa. **Energia Limpa e acessível: contribuições da EMBRAPA**. cap. 1, p. 11, 2018.

GAN, D. K. W. *et al.* Kinetics and thermodynamic analysis in one-pot pyrolysis of rice hull using renewable calcium oxide based catalysts. **Bioresources Technology**. V.256, p 180-190. 2018.

GARBA, A. Biomass Conversion Technologies for Bioenergy Generation: An Introduction. In: *Biotechnological Applications of Biomass*. 1, 2020, p. 1-16.

GROTTO, C. G. L. *et al.* Caracterização da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar com vistas energéticas. **ForScience**, Formiga, v. 9, n. 1, e00928, jan./jun. 2021.

HU, X.; GHOLIZADEH. M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialization stage. **Journal of Energy Chemistry**. n. 39. February 2019, p. 109–143, 2019.

IDELBRANDO, A. B. Pirólise não-isotérmica de resíduo da colheita do milho por termogravimetria: caracterização e estudo cinético utilizando modelos isoconversionais integrais. 2021, 57 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química): Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

JESUS, M. S. D., *et al.* Thermal conversion of biomass: a comparative review of different pyrolysis processes. **Brazilian Journal of Wood Science**. v. 11, n. 1. March 2020, p. 12-22, 2020.

KORZENIEWICZ, M. B. D. V. Análise da matriz energética brasileira e a participação das energias renováveis a partir das políticas ambientais energéticas. 2021. 55 f.

Dissertação (Pós-graduação em Economia do Desenvolvimento): Pontifícia Universidade Católica, Porto Alegre, 2021.

LIMA, M. J.; XAVIER, T. P.; LIRA, T. S. Pirólise da casca de café: caracterização e determinação da cinética de reação. **XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. Belém, v. 2, out. 2019.

LEWANDOWSKI, W. M.; RYMS, M.; KOSAKOWSKI, W. Thermal Biomass Conversion: A Review. **Processes**. n. 8. April 2020, p. 516, 2020.

MANI, T. *et al.* Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. **Chemical engineering research and design**, v. 88, p. 952-958, fev. 2010.

MARCHESE, L. Pirolise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais. 2019. 66 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

MUMBACH, G. D. *et al.* Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

NAGAISHI, T. Y. R. Açai (*Euterpe oleracea* Mart): extrativismo, características, energia e renda em uma comunidade na Ilha de Marajó/ PA . 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais): Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2007.

NAKAEMA, H. Estratégias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para melhorar a produção de biogás e bioquímicos em biorrefinarias. 2021. 82 f. Dissertação (Bacharel em Engenharia Química): Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

OLIVEIRA, J. L. S. Cinética e pirólise do óleo de licuri (*Syagrus coronata*) utilizando vermiculita sódica/ácida com óxido de zinco para obtenção de bio-óleo. 2019, 90 f. Tese: (Doutorado em Química): Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

OLIVEIRA, L. D. S.; CRUZ, G. Avaliação dos resíduos dos frutos de açai *euterpe oleracea* para geração de bioenergia por meio de processos termoquímicos. In: Congresso Brasileiro de resíduos sólido, 7., 2020, Pernambuco. **Anais** [...]. Pernambuco: Universidade Federal Rural de Pernambuco. 2020. p. 1-16.

ONU. Organização das Nações Unidas. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em 3 nov 2021.

OSMAN, A. I., *et al.* Thermal Investigation and Kinetic Modeling of Lignocellulosic Biomass Combustion for Energy Production and Other Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 56. 2017, p. 12119-12130, 2017. doi: 10.1021/acs.iecr.7b03478

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. n. 38, p. 1881-1886, 1965.

PARK, Y. K. *et al.* Catalytic co-pyrolysis of yellow poplar wood and polyethylene terephthalate over two stage calcium oxide-ZSM-5. **Applied Energy**. v. 250, p. 1706-1718, 2019.

PETROBRAS. Relatório de Produção e Vendas: 4º trimestre de 2021. Petróleo Brasileiro S/A, p. 1-11, 2021.

ROCHA, L. F. Pirólise do resíduo de vinagre de maçã por termogravimetria: um estudo cinético considerando o processo em única etapa e múltiplas etapas. 2021, 59 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química): Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

SANTOS, G. R. D. Agroindústria no Brasil: um olhar sobre indicadores de porte e expansão regional. **Radar : tecnologia, produção e comércio exterior**. n. 31, 49 p., Brasília, fev. 2014.

SANTOS, M. P. D. O.; OHARA, M. A. Estudo cinético da pirólise da biomassa palha de milho verde. 2016. 60 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia de Alimentos): Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2016.

SANTOS, V. O. Pirólise da biomassa amazônica: parâmetros cinéticos e termodinâmicos usando análise termogravimétrica. 2022. 123 f. Tese: (Doutorado em Química): Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2022.

SEYE, O. Análise de Ciclo de Vida Aplicada ao Processo Produtivo de Cerâmica Estrutural Tendo Como Insumo Energético Capim Elefante (*Pennisetum Purpureum* Schaum). 2003, 167 f. Tese: (Doutorado em Engenharia Mecânica): Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Review**. v. 50. June 2015, p 1081-1096, 2015.

SILVA, C. R. A. D.; GARRAFA, M. T. F.; NAVARENHO, P. L.; GADO, R.; YOSHIMA, S. A biomassa como alternativa energética para o Brasil. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)**. n. 2, p. 25-36, dez. 2005.

SILVA, F. W. M. Valorização da biomassa residual da indústria de açaí (*Euterpe oleracea Martius*) através da integração entre tecnologias hidrotérmica e digestão anaeróbia. 2019. 88 f. Dissertação: (Mestrado em Engenharia de Alimentos): Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

SILVA, L. D. Avaliação da pirólise catalítica do resíduo da indústria cervejeira. 2019. 98 f. Dissertação: (Mestrado em Química): Universidade do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2019.

SILVA, J. A. Captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustão utilizando óxido de cálcio. 2018, 81 f. Dissertação: (Mestrado em Engenharia Química): Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

SILVA, J. C. G. Estudo dos Parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. 2017, 120 f. Dissertação: (Pós-Graduação em Energias Renováveis): Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SOARES, D. *et. al.* Gaseificação de Serragem de Madeira com vapor de água: Estudo Cinético. **SCIENTIA CUM INDUSTRIA**, v.4, n. 2, p. 119-124, set. 2016.

SOARES, J. A. S.; CÂNDIDO, G. A. Planejamento energético no Brasil: a caminho de uma política energética de inserção da matriz nos moldes da sustentabilidade. **Revista Gestão e sustentabilidade ambiental**, Florianópolis, v. 9, n. 3, p. 637-662, jul/set. 2020.

SUBRAMANIAN, S.; RAGULA, U. B. R. Kinetics of catalytic and non-catalytic pyrolysis of Nerium Oleander. **Fuel**. v. 280, n. 118591, 2020.

TAVARES, P. T. Caracterizações física e química de resíduos sólidos da cajucultura e avaliação do potencial energético em processos de conversão térmica. 2016, 106 f. Dissertação: (Pós-Graduação em Energias Renováveis): Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Review**. v. 55, November 2016, p 467-481, 2016.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimia Acta**. v. 520, p. 1-19, 2011.

YAO, F.; *et. al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93. p. 90-98, out. 2007.

ZANATTA, E. R. Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química): Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

## **APÊNDICES**

**Tabela A1 - Estado da arte da pirólise catalítica: autor, processo, biomassa, catalisador e objetivos.**

<b>AUTOR</b>	<b>PROCESSO</b>	<b>BIOMASSA</b>	<b>CATALISADOR</b>	<b>OBJETIVOS</b>
(SUBRAMANIAN <i>et al.</i> , 2020)	TGA	Nerium Oleander (espirradeira)	Zeolita 5A	Determinar os parâmetros cinéticos: $E_a$ , $A$ e modelo de reação. Avaliar a deposição de coque.
(SILVA L. D., 2019)	TGA, leito fixo	Bagaço de malte	Cloreto de Magnésio (MgCl <sub>2</sub> )	Determinar os parâmetros cinéticos: $E_a$ e $A$ . Avaliar os produtos gás, bio-óleo e <i>biochar</i> .
(CHEN <i>et al.</i> , 2017)	Leito fixo	Caule de algodão	Óxido de Cálcio (CaO)	Avaliar o desempenho do catalisador e os produtos, bio-óleo, <i>biochar</i> e gás, em relação a proporção biomassa/catalisador.
(OLIVEIRA, J. L., 2019)	TGA/FTIR	Óleo de licuri	Vermiculita sódica/ácida (Mg, Al e Fe) com óxido de zinco (ZnO)	Avaliar o parâmetro cinético $E_a$ . Definir o melhor catalisador dentre os utilizados. Avaliar os produtos, bio-óleo, gás e <i>biochar</i> .
(GAN <i>et al.</i> , 2018)	TGA	Casca de arroz	Calcário (CaMg{CO <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ) e casca de ovo (Ca)	Determinar os parâmetros cinéticos: $E_a$ , $A$ e modelo de reação. Avaliar a quantidade de gás produzido.
(PARK <i>et al.</i> , 2019)	TGA, reator tandem $\mu$ -reactor-gas chromatography	Madeira de tulipeiro e tereftalato de polietileno	Óxido de cálcio (CaO) e zeólitas ácidas	Avaliar o rendimento de aromáticos (BTEXs) produzidos no gás, e comparar entre os catalisadores utilizados.
(BALASUNDRAM <i>et al.</i> , 2017)	TGA	Polpa de coco e casca de arroz	Níquel Cério/ Óxido de alumínio (Ni-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Determinar os parâmetros cinéticos: $E_a$ e $A$ . Avaliar a relação entre a proporção de catalisador e a perda de massa da matéria volátil.

**Fonte: Autoria Própria (2021).**

**Tabela A2 - Estado da arte da pirólise catalítica: autor e principais resultados.**

Autor	Resultados
(SUBRAMANIAN <i>et al.</i> , 2020)	A $E_a$ foi muito menor na presença de catalisador do que quando realizada sem a presença do catalisador. O $A$ decresce com a diminuição do tamanho da partícula, e é maior para a pirólise catalítica do que o encontrado para a pirólise não catalítica. A deposição de coque para baixas taxas de aquecimento é maior para a pirólise catalítica do que para a não catalítica para todos os tamanhos de partícula, para altas taxas de aquecimento não existe muita diferença na deposição de coque para os dois tipos de pirólise.
(SILVA L. D., 2019)	Menor $E_a$ e maior $A$ para pirólise catalítica. Também gerou maior rendimento do bio-óleo, favoreceu a produção de carvão e reduziu a quantidade do produto gasoso.
(CHEN <i>et al.</i> , 2017)	Para menores quantidades de CaO (< 0,2), reações com compostos carboxyl dominam, levando a um aumento no teor de cetonas e uma diminuição correspondente nos produtos ácidos. Entre as proporções de massa Ca/B de 0,2 e 0,4, o CaO começou a agir como um absorvente, resultando em uma diminuição de CO <sub>2</sub> . Ao aumentar ainda mais a proporção Ca/B para >0,4, foi observada diminuição do conteúdo éster e um aumento no teor de hidrocarbonetos.
(OLIVEIRA, J. L., 2019)	A $E_a$ apresentou expressiva redução para o catalisador à base de ZnO+vermiculita, e uma boa redução para a vermiculita quando comparada a $E_a$ correspondente a pirólise não-catalítica. Todos os catalisadores testados apresentaram maior percentagem de formação de hidrocarbonetos, e assim apresentam melhor qualidade de bio-óleo formado.
(GAN <i>et al.</i> , 2018)	O resíduo sólido foi produzido em menor quantidade para a pirólise catalítica com ambos os catalisadores. Redução na taxa máxima de degradação para a pirólise catalítica, com destaque para a casca de ovo. Diminuição de CO <sub>2</sub> , que implica no aumento da produção de gás sintetizado.
(PARK <i>et al.</i> , 2019)	O óxido de cálcio foi capaz de diminuir a formação de ácidos e aumentar a formação de cetonas na mistura de madeira e TP. As zeólitas promovem efeito sinérgico na produção de BTEXs,
(BALASUNDRAM <i>et al.</i> , 2017)	Para a polpa de coco o catalisador teve sua melhor performance em uma proporção de (1:0,15), onde foi observada a maior % de perda de massa, que impacta na produção do bio óleo. Já para a casca de arroz a proporção de biomassa/catalisador não afetou significativamente a % de perda de massa. Para a polpa de coco foi observado o aumento da $E_a$ e do $A$ , na presença do catalisador, explicado pela deposição de coque na superfície do catalisador. Já para a casca de arroz, a $E_a$ diminui na presença de catalisador, enquanto que o $A$ aumentou.

**Fonte: Autoria Própria (2021)**